

SÉRIE A, N° 384

N° D'ORDRE :

408

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

Jean KANDEL

Ingénieur-Chimiste I. C. N.



1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'HYDROGÉNATION
CATALYTIQUE DES IONONES α ET β .

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

30 NOV 1938

Soutenues le **Novembre 1938** devant la Commission d'examen.

MM. DUPONT.....	<i>Président.</i>
VAVON.....	} <i>Examineurs.</i>
PRÉVOST.....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1938

SÉRIE A, N° 384

N° D'ORDRE :

408

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

Jean KANDEL

Ingénieur-Chimiste I. C. N.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'HYDROGÉNATION
CATALYTIQUE DES IONONES α ET β .

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Novembre 1938** devant la **Commission d'examen.**

MM. DUPONT..... *Président.*
VAVON..... } *Examineurs.*
PRÉVOST..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1938

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.

Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

Professeurs honoraires.	H. LEBESGUE.	BLAISE.	G. BERTRAND.
	A. FERNBACH.	DANGEARD.	ABRAHAM.
	Émile PICARD.	LESPIEAU.	Ch. FABRY.
	Léon BRILLOUIN.	MARCHIS.	Léon BERTRAND.
	GUILLET.	VESSIER.	WINTREBERT.
	PÉCHARD.	PORTIER.	DUBOSQ.
	FREUNDLER.	MOLLIARD.	BOHN.
	AUGER.	LAPICQUE.	RABAUD.

PROFESSEURS

M. CAULLERY.....	† Zoologie (Évolution des êtres organisés).	M ^{me} RAMART-LUCAS	† Chimie organique.
G. URBAIN.....	† Chimie générale.	H. BÉGHIN.....	† Mécanique physique et expérimentale.
Émile BOREL.....	† Calcul des probabilités et Physique mathématique.	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
Jean PERRIN.....	† Chimie physique.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. B.).
E. CARTAN.....	† Géométrie supérieure.	De BROGLIE.....	† Théories physiques.
A. COTTON.....	† Recherches physiques.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
J. DRACH.....	† Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	P. JOB.....	Chimie générale.
Charles PÉREZ....	† Zoologie.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
M. GUICHARD.....	† Analyse et mesures chimiques.	PRENANT.....	† Anatomie et Histologie comparées.
Paul MONTEL.....	† Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
L. BLARINGHEM..	† Botanique.	COMBES.....	† Physiologie végétale.
G. JULIA.....	† Mécanique analytique et Mécanique céleste.	GARNIER.....	† Mathématiques générales.
C. MAUGUIN.....	† Minéralogie.	PÈRES.....	Mécan. théor. des fluides.
A. MICHEL-LÉVY.	† Pétrographie.	HACKSPILL.....	Chimie (P. C. B.).
H. BÉNARD.....	† Mécanique expérimentale des fluides.	LAUGIER.....	† Physiologie générale.
A. DENJOY.....	† Application de l'analyse à la Géométrie.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
L. LUTAUD.....	† Géographie physique et géologie dynamique.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
Eugène BLOCH....	† Physique.	G. RIBAUD.....	† Hautes températures.
G. BRUHAT.....	† Physique théorique et physique céleste.	CHAZY.....	† Mécanique rationnelle.
E. DARMOIS.....	† Enseignement de Physique.	GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
A. DEBIERNE.....	† Physique Générale et Radioactivité.	CROZE.....	Recherches physiques.
A. DUFOUR.....	† Physique. (P. C. B.).	DUPONT.....	† Théories chimiques.
L. DUNOYER.....	† Optique appliquée.	LANQUINE.....	† Géologie structurale et géologie appliquée.
A. GUILLIERMOND.	† Botanique.	VALIRON.....	Mathématiques générales.
M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.	BARRABÉ.....	Géologie structurale et géologie appliquée.
ROBERT-LÉVY....	† Physiologie comparée.	MILLOT.....	Biologie animale (P.C.B.).
F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).	F. PERRIN.....	Théories physiques.
Henri VILLAT....	† Mécanique des fluides et applications.	VAVON.....	Chimie organique.
Ch. JACOB.....	† Géologie.	G. DARMOIS.....	Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique
P. PASCAL.....	† Chimie minérale.	CHATTON.....	† Biologie maritime.
M. FRÉCHET.....	† Calcul différentiel et Calcul intégral.	AUBEL.....	Chimie biologique.
E. ESCLANGON....	† Astronomie.	Jacques BOURCART.	Géographie physique et géologie dynamique.
		M ^{me} JOLIOT-CURIE.	Physique générale et Radioactivité.
		PLANTFOL.....	Biologie végétale (P.C.B.).
		CABANNES.....	Enseignement de Physique.
		GRASSE.....	Biologie animale (P. C. B.).
		PRÉVOST.....	Chimie (P. C. B.).
		BOULIGAND.....	Mathématiques.

Secrétaire..... A. PACAUD.

Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK

A MA FEMME

Témoignage affectueux.



A MON MAÎTRE

MONSIEUR LE CHANOINE LÉON PALFRAY

Professeur de Chimie organique
à l'Institut Catholique de Paris.

Hommage de vive gratitude.



A MONSIEUR SÉBASTIEN SABÉTAY

Avec toute ma reconnaissance.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'HYDROGÉNATION CATALYTIQUE DES IONONES α ET β

Par JEAN KANDEL

Les ionones α et β de Tiemann et Krüger sont connues depuis longtemps ⁽¹⁾. Elles ont présenté dès le premier abord un grand intérêt industriel, à cause de leur odeur qui leur a assuré un emploi important en parfumerie. Mais on peut dire que pendant longtemps la chimie de ces corps n'a été que fort peu étudiée.

On remarquait seulement l'étroite parenté de structure entre les ionones et les irones et l'on cherchait à exprimer la loi qui liait la différence des odeurs à la seule différence de position relative de la double liaison dans ces quatre isomères.

Cependant un regain d'actualité leur est revenu, depuis qu'on a pu confirmer la présence de l'ionone β dans un produit naturel : l'essence de *Boronia megastigma* ⁽²⁾, et surtout depuis qu'on a remarqué que le squelette des ionones se retrouve dans beaucoup de corps nouvellement étudiés, remarquables par leur odeur, ou encore par un rôle physiologique extrêmement important.

⁽¹⁾ F. TIEMANN et P. KRÜGER, *Ber. d. chem. Ges.*, 26 (1893), 2675 et 31 (1898), 865.

⁽²⁾ S. SABETAY, *Bull. Soc. Chim.*, 45 (1929), 1169.

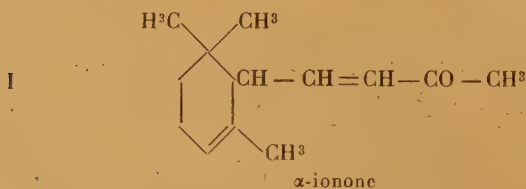
C'est ainsi qu'on trouve le squelette constructif des ionones, parfois légèrement modifié, dans les cyclogéranolènes de Tiemann et Krüger, dans le safranal ⁽¹⁾ et son isomère le déhydrocyclocitral ⁽²⁾, dans les pyronènes α et β de Dupont et Dulou ⁽³⁾.

On trouve surtout le noyau complet de l'ionone β dans deux composés naturels de premier ordre : le carottène et la vitamine A qui en dérive par coupure hydrolytique, dont la structure est bien connue depuis les travaux de Karrer et ses élèves.

Aussi avons-nous pensé qu'il y avait lieu de chercher à compléter la chimie des ionones. Obligé de nous limiter, disposant par ailleurs, ainsi qu'on le verra par la suite, de moyens d'hydrogénation efficaces, nous avons saisi avec empressement le sujet d'étude que nous proposait notre maître, M. le professeur Palfray : l'*Hydrogénation catalytique des ionones α et β* .

..

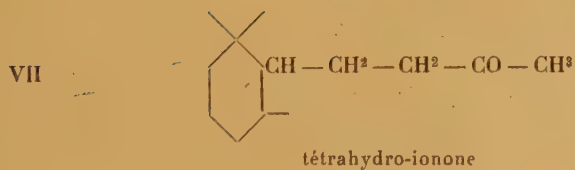
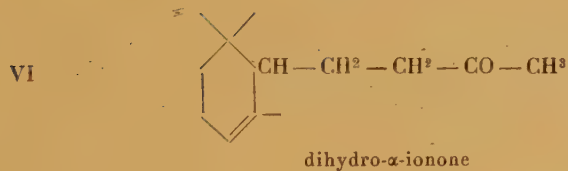
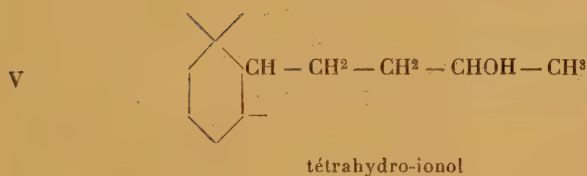
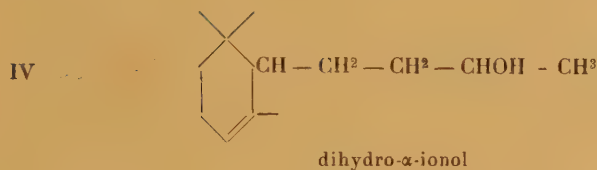
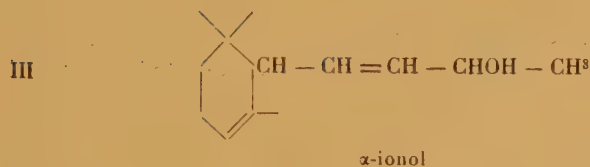
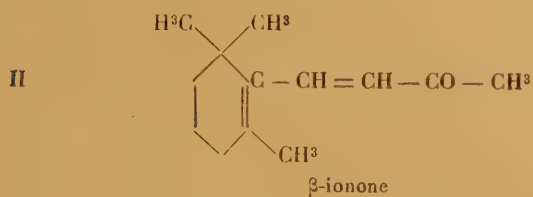
La formule de constitution attribuée aux ionones montre immédiatement qu'on peut y fixer une, deux ou trois molécules d'hydrogène, pour arriver aux ionols, hydroionols et hydroionones correspondants.



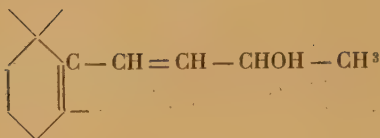
⁽¹⁾ KUHN et WINTERSTEIN, *Ber. d. chem. Ges.*, **67** (1934), 344.

⁽²⁾ FISCHER et HULTZICH, *Ber. d. chem. Ges.*, **68** (1935), 1728.

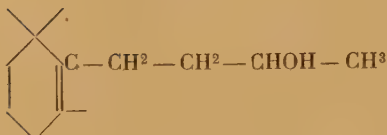
⁽³⁾ G. DUPONT et R. DULOU, *C. R.*, **201** (1935), 219 et 202 (1936), 1861.



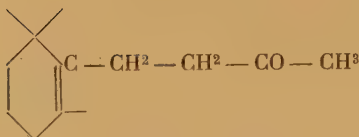
VIII

 β -ionol

IX

dihydro- β -ionol

X

dihydro- β -ionone

Si on va plus loin, on sature le noyau à son tour et il est évident que la tétrahydroionone et le tétrahydroionol obtenus à partir de l'isomère β sont identiques à ceux qui dérivent de l'isomère α .

Enfin, si, ne se contentant pas d'hydrogéner, on désoxyde les cétones, ou déshydrate les alcools, on obtient des carbures. Mais leur formation n'étant pas le résultat direct de l'hydrogénation catalytique, nous ne nous y arrêtons pas pour le moment; quitte à les décrire quand nous les rencontrerons par la suite.

Parmi les produits d'hydrogénation catalytique énumérés ci-dessus, quatre seulement (V), (VI), (VII), (X) ont été décrits et encore assez sommairement, par Skita ⁽¹⁾ et par Ruzicka et ses collaborateurs ⁽²⁾.

(¹) A. SKITA, *Ber. d. chem. Ges.*, 45 (1912), 3312; 48 (1915), 1486.

(²) L. RUZICKA, *Helv. Chim. Act.*, 2 (1919), 359; L. RUZICKA et W. FISCHER, *Helv. Chim. Act.*, 17 (1934), 637.

En 1912, en effet, Skita étudia l'hydrogénation des ionones α et β , en présence du chlorure de palladium comme catalyseur, en milieu alcoolique ou acétique, et obtint des di-hydroionones α et β et la tétrahydroionone, mais ne les caractérisa que par leur point d'ébullition.

En 1915, le même auteur, par hydrogénation des ionones α et β , en présence du chlorure de platine, en milieu acétique, obtint le tétrahydroionol, sans donner d'autres constantes que le point d'ébullition et la densité.

De son côté, en 1919, Ruzicka, hydrogénant l' α -ionone, en présence de nickel, obtint un alcool qui donna, par oxydation, une cétone. Cette cétone, Ruzicka la considéra alors comme une dihydroionone gardant une double liaison dans la chaîne latérale, alors que celle du noyau aurait été saturée (nous discuterons plus loin cette conclusion, p. 15).

En changeant de catalyseur, il obtint, par hydrogénation plus complète, la tétrahydroionone et le tétrahydroionol ; dont il indiqua seulement le point d'ébullition et la densité.

En 1934, en collaboration avec W. Fischer, Ruzicka reprend ce travail et hydrogène les ionones α et β , en présence de nickel, en milieu alcoolique, à la température de 50°, pour obtenir cette fois-ci les dihydroionones α et β ayant une double liaison dans le cycle. A cette occasion, il fait même la synthèse de la dihydro- α -ionone.

La connaissance des produits d'hydrogénation des ionones demeurait donc jusque-là assez élémentaire ; quelques termes seulement avaient été préparés et leurs constantes étaient incomplètes et manquaient de précision.

D'autre part, les méthodes d'hydrogénation de notre maître M. le professeur Palfray se montraient tellement faciles et sélectives que nous devons trouver dans leur emploi, le moyen de réaliser d'emblée, et sur de grosses quantités, la plupart des termes d'hydrogénation des ionones.

Dans ces ionones, en effet, il y a trois liaisons non saturées et dont la résistance à l'hydrogénation peut être présumée

très différente, à savoir : une fonction carbonyle et deux liaisons éthéniques, mais dont l'une est intra-nucléaire tandis que l'autre est extra-nucléaire ; ces deux liaisons étant en outre, conjuguées dans la β -ionone, et non conjuguées dans l' α -ionone. A vrai dire, la sélectivité ne saurait être absolue et on ne peut pas éviter quelque chevauchement d'une phase sur la suivante, mais, comme on le verra, ce chevauchement est assez faible. En réglant bien la température, on peut obtenir chaque terme à une richesse telle que la purification n'offre pas de difficulté sérieuse.

Du reste, pour être sûr de la pureté de nos produits, alcools ou cétones, nous nous sommes imposé comme règle de les faire tous passer sous la forme d'un dérivé cristallisé, allophanate ou semicarbazone respectivement, d'où, après cristallisations répétées, nous avons régénéré, par hydrolyse, le corps étudié. Nous pensons ainsi avoir obtenu ces corps à un haut degré de pureté.

Les termes qui ne pouvaient être obtenus d'emblée par hydrogénation catalytique ont été préparés par d'autres méthodes appropriées, de façon à obtenir toute la série des hydroionones et des hydroionols.

Pour compléter l'histoire de ces produits d'hydrogénation des ionones, il était indiqué de préparer des dérivés variés de la fonction alcool ou de la fonction cétone. C'est ce que nous avons essayé de faire.

Par là s'est trouvée commandée l'orientation de notre travail. Les auteurs cités plus haut avaient opéré leurs hydrogénations à froid ou, tout au plus, à 50°. En outre, ils avaient changé de catalyseur suivant le degré d'hydrogénation recherché.

Pour notre part, ayant eu le grand avantage de collaborer avec M. le Professeur Palfray, et de profiter de l'appareillage qu'il a décrit ailleurs ⁽¹⁾, nous nous sommes proposé d'utiliser

(1) LÉON PALFRAY, *Bull. Soc. Chim.*, **3** (1936), 508.

comme catalyseur le seul nickel, si facile à préparer à partir de l'alliage Raney, mais en opérant sous pression élevée et en réglant la température de façon à déterminer les conditions les plus favorables pour fixer, soit une, soit deux, soit trois molécules d'hydrogène.

C'est cette étude systématique des conditions d'hydrogénation qui fera l'objet de la première partie de ce travail.

Mais de cette façon, comme on le verra, la double liaison extra-nucléaire s'hydrogène avant le groupe carbonyle. Aussi, pour réduire le seul carbonyle et obtenir les ionols α et β , avons-nous dû recourir à une autre méthode, celle de Verley-Ponndorf ⁽¹⁾, et la mettre au point pour l'adapter à la réduction des ionones. Ce sera la matière de la deuxième partie.

Dans les troisième et quatrième parties on trouvera les dérivés que l'on peut préparer à partir des ionols, des dihydroionols et du tétrahydroionol : esters organiques ou minéraux, éthers, produits d'oxydation ménagée et enfin produits de déshydratation.

Mais avant de passer à l'exposé de notre travail, nous pensons qu'il y a lieu de discuter la nomenclature employée par les divers auteurs et qui ne manque pas d'être à la fois arbitraire et confuse. Ce sera l'objet d'une notre préliminaire.

Ces recherches ont été effectuées sous la haute direction de M. le professeur L. Palfray, dans son laboratoire de l'Institut Catholique de Paris; il nous est très agréable de lui exprimer ici toute notre reconnaissance pour l'accueil bienveillant que nous avons trouvé dans son laboratoire et pour les précieux conseils qu'il nous a prodigués au cours de ce travail.

Nous exprimons aussi toute notre gratitude à M. S. Sabetay, qui par sa connaissance de la chimie des parfums, par les méthodes analytiques qu'il a instituées ou perfectionnées,

⁽¹⁾ A. VERLEY, *Bull. Soc. Chim.*, **37** (1925), 537 et 871; W. PONNDORF, *Z. Angew. chem.*, **39** (1925), 138.

enfin par ses conseils assidus, nous a été d'un précieux secours.

Que M. le Professeur Dupont veuille bien agréer nos respectueux remerciements pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant la présidence de cette thèse, ainsi que MM. Vavon et Prévost, qui ont bien voulu faire partie de la commission d'examen.

Note sur la nomenclature.

Au cours de ce travail nous nous sommes heurté à certaines difficultés touchant la nomenclature.

Sur les conseils de notre Maître, M. le professeur Palfray nous présentons à ce sujet les observations suivantes :

Tant qu'on n'a eu à nommer que les corps obtenus par Tiemann et Krüger, les appellations données par eux étaient suffisantes et séduisantes par leur simplicité. Mais la rédaction des tables (Beilstein, etc.) et aussi l'introduction de dérivés plus ou moins complexes, comme ceux que nous présenterons ici, impose une revision de la nomenclature dans le cadre de la systématique.

Considérons par exemple les carbures qui résultent de l'action du réactif de Clemmensen sur les ionones. D'après la règle qui relie le nom d'une cétone à celui du carbure correspondant, on pourrait les appeler ionanes. Les carbures à deux atomes d'hydrogène de plus seraient les dihydroionanes et celui qui en a quatre de plus serait le tétrahydroionane ⁽¹⁾. Pour ce dernier, au moins, il n'y aurait aucune ambiguïté puisqu'il est le même dans les deux cas, mais pour les deux dihydroionanes il faudrait indiquer, en outre, la place de la double liaison intranucléaire. De plus, la termi-

⁽¹⁾ Nous avons déjà signalé l'impropriété de cette dénomination. J. KANDEL, *C. R. Ac. Sc.*, 205 (1937), 63.

raison *ane* suppose implicitement que le carbure est saturé et donc ne comporte pas de préfixe *polyhydro*.

Il y a plus. Les dénominations d'ionène et d'irène, pour désigner les carbures résultant de la cyclisation des ionones ou des irones, avec apparition d'une nouvelle double liaison, sont absolument inacceptables, car les nouveaux carbures sont des composés bicycliques, d'un type tout à fait différent des ionones ou des ionanes, des irones ou des iranés, qui sont monocycliques.

Et encore ce n'est pas tout. Car, depuis que Ruzicka, Seidel et Schinz ⁽¹⁾ ont démontré que l'irone n'avait pas la constitution admise par Tiemann, parce que, au cours de la cyclisation en irène, il y avait eu perte d'un atome de carbone, on a repris, par une autre voie, la synthèse du carbure correspondant à l'irone.

Dès lors, on a l'irène de Tiemann et Krüger, en C_{13} , qui est le triméthyl 1.1.6 tétrahydro 1.4.9.10 naphtalène et l'irène de Bogert et Apfelbaum ⁽²⁾ ou irène vrai, en C_{14} , qui est le tétraméthyl 1.1.2.6. tétrahydro 1.2.3.4. naphtalène, le nom d'irène étant d'ailleurs parfaitement impropre dans l'un et l'autre cas.

En conséquence nous n'utiliserons le terme d'ionane, défini comme nous l'avons fait ci-dessus et ceux qui en dérivent, qu'à titre provisoire et désignerons désormais ces corps d'après les règles de la nomenclature adoptée par V. Grignard pour la rédaction du *Traité de Chimie organique*. Nous en userons de même à l'égard des cétones et alcools, dérivant de l'ionone par voie d'hydrogénation progressive.

⁽¹⁾ L. RUZICKA, C. F. SEIDEL, H. SCHINZ, *Helv. Chim. Act.*, **16** (1933), 1143.

⁽²⁾ M. T. BOGERT, P. M. APFELBAUM, *J. Amer. chem. Soc.*, **60** (1938), 930.

PREMIÈRE PARTIE

HYDROGÉNATION CATALYTIQUE DES IONONES α ET β

NOTES PRÉLIMINAIRES

I. — *Description sommaire de l'appareil d'hydrogénation.* — Nous avons utilisé l'appareil d'hydrogénation catalytique de M. le professeur Palfray ⁽¹⁾. Il se compose, comme on sait, d'un autoclave en acier, de deux litres de capacité, agité mécaniquement à raison de 160 oscillations par minute. Un tube en spirale réalise une liaison souple avec le réservoir à hydrogène comprimé. Une bifurcation de ce tube conduit à un tambour enregistreur. La manœuvre d'une simple vanne permet d'introduire l'hydrogène à tel moment que l'on veut, sans interrompre ni l'agitation ni le chauffage. Par l'intermédiaire d'une gaine en acier, un thermomètre à réservoir métallique est maintenu à l'intérieur de l'autoclave. Par un tube thermométrique en spirale il est relié au tambour enregistreur, si bien que les deux courbes : pression et température, s'enregistrent simultanément sur le même diagramme, pendant toute la durée de l'opération, ce qui permet de saisir, avec une grande précision, les conditions optima et la vitesse relative de telle ou telle phase de l'hydrogénation.

L'autoclave est chauffé au gaz, à l'aide d'un gros brûleur

(1) LÉON PALFRAY, *Bull. Soc. Chim.*, 3 (1936), 508. C'est sous la direction constante de M. le professeur Palfray que ces opérations d'hydrogénation ont été poursuivies. Elles seront décrites en détail dans une prochaine publication d'ensemble.

Meker, solidaire du châssis, et dont le débit est réglé au moyen d'un manomètre incliné du type : « Tube de Peclet », ce qui nous permet de régler la température et de la maintenir au niveau choisi.

II. — *Préparation du catalyseur*. — Comme catalyseur, pour toutes les hydrogénations, on a employé le nickel Raney, préparé à partir de l'alliage nickel-aluminium, à parties sensiblement égales, suivant la technique détaillée de R. Paul ⁽¹⁾, par traitement à la soude. Après lavage à l'eau, il reste un nickel très divisé, très actif, pyrophorique, qu'on conserve dans l'eau.

(1) R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.*, 3 (1936), 2330.

CHAPITRE PREMIER

HYDROGÉNATION CATALYTIQUE A 65° DIHYDROIONONES (C¹³H²²O)

Notre étude sur l'hydrogénation catalytique des ionones, en vue de la rendre sélective, nous a conduit à toute une série d'essais préliminaires, à des températures différentes. Nous décrirons plusieurs d'entre eux, lesquels, par analyse des produits d'hydrogénation, nous font connaître les conditions les plus favorables pour l'obtention du dérivé qu'on désire.

Nos essais ont porté d'abord sur l' α -ionone, nous les avons étendus ensuite à l'isomère β .

ART. I. — HYDROGÉNATION DE L' α -IONONE.

Matière première. — On a employé 250 g. d' α -ionone pure (¹), redistillée au préalable, dont les constantes étaient :

$$E_{13} = 127^{\circ}5-128^{\circ}; n_D^{20} = 1,4983; d_4^{20} = 0,9331.$$

Sa dinitro. 2.4 phényl-hydrazone fond à 147°-148°.

Pression initiale d'hydrogénation : 150 kg.

Pendant toute l'opération la température est réglée à 65°.

Catalyseur = 10 g. de nickel Raney.

L'opération est pratiquement finie au bout de 8 minutes.

En la prolongeant pendant une heure, il n'y a plus absorption sensible d'hydrogène.

(¹) Les ionones α et β , ainsi que le mélange appelé ionone 100 o/o, nous ont été aimablement fournis par les fabriques de Laire, à qui nous sommes heureux d'exprimer ici nos bien vifs remerciements.

Le produit d'hydrogénation, simplement distillé, possède les constantes :

$$E_{13,5} = 124^{\circ}7-125^{\circ}2; n_D^{20} = 1,4800; d_4^{20} = 0,9230.$$

Ce produit est, *a priori*, un mélange que nous partagerons en deux parties : fraction qui possède la fonction alcool et fraction qui possède la fonction cétone. Nous allons déterminer le pourcentage de chaque fraction du mélange, par la méthode dite de l'*acétylation pyridinée* ⁽¹⁾ pour l'alcool, et par la méthode par *oximation* pour la cétone.

Dosage de la fonction alcool. — 1 g. 7465 de produit d'hydrogénation sont chauffés pendant une heure avec 5 cm³ de mélange acétylant (1 partie d'anhydride acétique avec 2 parties de pyridine anhydre), on fait un témoin et on titre avec de la potasse N/2; par différence, nous avons la proportion d'acétate formé, c'est-à-dire la teneur en fonction alcool.

Titrage. — Essai : 61 cm³ 45, KOH N/2; témoin : 61 cm³ 50, différence : 0 cm³ 05. Pourcentage d'alcool calculé en dihydro- α -ionol : 0,32 o/o.

Un essai, en vue d'obtenir l'allophanate par action du chlorure d'allophanyle, ne donne pas autre chose qu'un louche, ce qui confirme qu'il n'y a que des traces d'alcool.

Nous ne chercherons donc pas à isoler cet alcool, qui s'éliminera au cours de la purification.

Dosage de la fonction cétone. — 1 g. 115 de produit d'hydrogénation ont été traités par 25 cm³ d'une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine; après 1/4 d'heure on titre en retour, en présence de bleu de bromo-thymol. On trouve 11 cm³ 03 KOH N/2, ce qui correspond à 96 o/o de fonction cétone, exprimée en dihydro-ionone.

Séparation des constituants du produit d'hydrogénation. — La teneur en alcool dans le produit d'hydrogénation étant

(1) R. DELARY, S. SABÉTAY, *Bull. Soc. chim.*, 2 (1935), 1716.

trop faible, nous négligeons de le récupérer. Il nous reste à séparer les constituants de la fonction cétonique.

Nous pourrions avoir, en effet, l' α -ionone non réduite, la dihydro- α -ionone et la tétrahydro-ionone.

Comme l' α -ionone ne donne pas avec le chlorhydrate de semicarbazide ⁽¹⁾ de semicarbazone cristallisée (tous nos essais pour obtenir la semicarbazone cristallisée de l' α -ionone avec le chlorhydrate sont restés infructueux, ce qui corrobore les essais de Tiemann, qui fut obligé d'employer le sulfate de semicarbazide pour avoir le dérivé cristallisé), nous avons là un moyen de les séparer. Nous traitons donc 40 g. de produit d'hydrogénation par 30 g. du réactif ci-dessus et 30 g. d'acétate de sodium, en solution dans l'alcool aqueux. Un précipité cristallin se forme immédiatement. On isole 39 g. de semicarbazone, laquelle, après deux cristallisations dans l'alcool à 95°, accuse un point de fusion constant de 167°-168°. De la liqueur mère on récupère 9 à 10 g. d' α -ionone, identifiée par ses constantes, ainsi que par sa dinitro 2.4. phénylhydrazone F. = 147°-148°.

Analyse de la semicarbazone (Méthode de Veibel) ⁽²⁾. — Subst. 0 g. 1630; $\text{SO}^4\text{H}^2\text{N}/10$: 6 cm³ 35; d'où 1 N 0/o. Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{28}\text{N}^3\text{O}$: 5,57. Trouvé : 5,45.

Hydrolyse de la semicarbazone. — 27 g. de semicarbazone sont traités par 20 g. d'acide oxalique et entraînés à la vapeur d'eau. Le produit d'entraînement, extrait à l'éther et distillé, possède, après rectification, les constantes :

$E_{14,5} = 125^\circ$; $n_D^{20} = 1,4772$; $d_4^{20} = 0,9234$; R_D . Trouvé : 59,37. Calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{22}\text{O}$ $\overline{1}$: 59,58.

La semicarbazone fond à 171°-172° (corr.) (fusion instantanée sur bloc Maquenne).

⁽¹⁾ F. TIEMANN, *Ber. d. chem. Ges.*, 28 (1895), 1754.

⁽²⁾ S. VEIBEL, *Bull. Soc. chim.*, 41 (1927), 1410.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 79,96 ; H, 11,44. Calculé pour $C^{13}H^{23}O$: C, 80,41 ; H, 11,34.

C'est le triméthyl-2.4.4 butylonyl-3₃ cyclohexène (dihydro α -ionone).

Le rendement, d'après le poids de la semicarbazone obtenue, est de 75 o/o ; comme il reste certainement un peu de semicarbazone dans les eaux-mères, il faut considérer ce pourcentage comme un minimum. L'évaluation de la teneur exacte en dihydro α -ionone du produit d'hydrogénation, par un titrage quelconque, n'étant pas possible à cause de la présence de l' α -ionone non réduite, si l'on tient compte de l' α -ionone récupérée, le rendement est sensiblement quantitatif.

On ne trouve pas de trace de tétrahydroionone.

A. Skita (1) avait déjà hydrogéné l' α -ionone en présence de chlorure de palladium et donné pour la dihydro- α -ionone la seule constante : $E_{14} = 121^{\circ}-122^{\circ}$.

L. Ruzicka (2), hydrogénant l' α -ionone en présence de nickel, obtint un alcool, lequel, par oxydation, donnait une cétone possédant les constantes : $E_{14} = 130^{\circ}-132^{\circ}$; $d_{15} = 0,9240$; semicarbazone F. = $166^{\circ}-168^{\circ}$. Il conclut alors que cette cétone était la dihydro-ionone, ayant une double liaison extracyclique. Il s'exprimait ainsi : « Der nickel katalysator scheint also die reduction der Carbonylgruppe vor der einen Kohlenstoffdoppelbindung in α -ionon (wahrscheinlich der im Ringe) zu begünstigen. Ein ähnlicher Fall ist, meines Wissens, bei katalytischen Reductionen bisher noch nicht beobachtet worden ». Or, en 1934, en collaboration avec W. Fischer (3), il réalise la dihydro- α -ionone elle même par synthèse, ce qui ne laisse aucun doute sur la constitution et trouve comme constantes ;

(1) A. SKITA, *Ber. d. chem. Ges.*, 45 (1912), 3312.

(2) L. RUZICKA, *Helv. chim. Act.* II (1919), 358.

(3) RUZICKA et W. FISCHER, *Helv. chim. Act.*, 17 (1934), 638.

$E_{10} = 119^{\circ}\text{--}121^{\circ}$; $d_4^{19} = 0,9219$; $n_D^{19} = 1,4718$. Semicarbazone : F. : $167^{\circ}\text{--}168^{\circ}$.

Il part de l' α -cyclo-géraniol, qu'il condense avec l'ester acétyl-acétique pour obtenir l'ester α -cyclo-géranyl acétyl-acétique qu'il traite par la baryte hydratée et obtient la dihydro- α -ionone.

Mais il faut remarquer qu'il a déterminé les constantes sur 3 g. 5 de produit, sans passer par une forme cristallisée.

D'ailleurs à cette occasion, il reprend l'hydrogénation catalytique de l' α -ionone sur nickel à 50° . Au bout de 20 heures d'agitation, il obtient, non pas un alcool, mais bien la dihydro- α -ionone. Les constantes trouvées pour le produit, isolé par distillation, mais non régénéré d'une forme cristalline, sont :

$$E_{10} = 119^{\circ}\text{--}120^{\circ}; n_D^{20} = 1,4778; d_4^{20} = 0,9254.$$

valeurs qui sont en bon accord avec les nôtres.

Conclusion. — L'hydrogénation de l' α -ionone à 65° , sous une pression initiale de 150 kg., en présence de nickel Raney comme catalyseur, nous fournit 75 o/o environ de triméthyl 2.4.4 butylonyl-3₃ cyclohexène (dihydro- α -ionone). A cette température, c'est seulement la double liaison extra-nucléaire qui se réduit, la fonction carbonyle est à peine atteinte. L' α -ionone non réduite est totalement récupérée.

ART. 2. — HYDROGÉNATION DE LA β -IONONE

Le mode opératoire appliqué à l'hydrogénation de l' α -ionone, ainsi que la méthode de séparation des constituants du produit, ont été étendus à l'isomère β .

Comme matière première nous avons employé une β -ionone purifiée (de Laire) ayant les constantes :

$$E_{12} = 131^{\circ}\text{--}132^{\circ}; n_D^{20} = 1,5116; d_4^{20} = 0,9430.$$

Dinitro 2.4. phényl-hydrazone : F. = $126^{\circ}\text{--}127^{\circ}$.

Sous une pression initiale de 150 kg., 100 g. de β -ionone sont hydrogénés à 65°, en présence de 10 g. de nickel Raney.

La β -ionone fixe déjà de l'hydrogène dès la température ordinaire, ainsi que le révèle le diagramme, mais c'est à 65° que la fixation d'une molécule devient rapide. Comme pour l'isomère α (page 12) la courbe de pression nous indique que l'absorption est terminée au bout d'une heure.

Le produit d'hydrogénation présente, après distillation, les constantes :

$$E_{15,5} = 130^{\circ}\text{--}131^{\circ}; n_D^{20} = 1,4822; d_4^{20} = 0,9320.$$

Un dosage de la fonction alcool donne un résultat nul.

Comme on pouvait s'y attendre, puisque la β -ionone réagit facilement à l'hydroxylamine, le titrage de la fonction carbonyle par oximation, est facile et nous donne un taux de 97 o/o.

La séparation des constituants du produit d'hydrogénation a été faite par cristallisation fractionnée de la semicarbazone, qui se forme aussi très facilement.

Après une première cristallisation dans l'alcool à 90°, le point de fusion est de 167°5-168°; par une deuxième cristallisation dans l'alcool à 95° le point de fusion de la semicarbazone monte à 168°5 et ne change plus désormais.

Par concentration des eaux-mères, on peut isoler une deuxième semicarbazone fondant à 145°-147°. C'est la semicarbazone d'un peu de β -ionone non hydrogénée.

Ayant isolé par cette voie, à partir de 100 g. de produit hydrogéné, 85 g. de semicarbazone pure fondant à 168°5, nous les avons soumis à l'hydrolyse oxalique, ce qui nous a donné un produit présentant, après rectification, les constantes :

$$E_{15} = 127^{\circ}; n_D^{20} = 1,4816; d_4^{20} = 0,9269; R_D. \text{ Trouvé : } 59,63.$$

Calculé pour $C^{13}H^{22}O$: 59,58. Semicarb. F. = 169,5 (corr.) (fusion instantanée au bloc Maquenne).

Par fusion mélangée de cette semicarbazone avec celle de la dihydro- α -ionone, on trouve $F. = 164^{\circ}$ - 165° , soit une dépression évidente de 5° .

Analyse. — Trouvé o/o : C, 80,23 ; H, 11,59. Calculé pour $C^{13}H^{22}O$: C, 80,41 ; H, 11,34.

Analyse de la semicarbazone (Méthode Veibel). — Trouvé o/o : 1N, 5,44. Calculé pour $C^{14}H^{25}N^3O$: 5,57.

C'est le *triméthyl-1.3.3. butylonyl* 2_3 cyclohexène (*dihydro- β -ionone*).

A. Skita ⁽¹⁾, hydrogénant la β -ionone en présence de chlorure de palladium, obtint la dihydro- β -ionone dont il donna la seule constante :

$$E_{12} = 126^{\circ}$$
- 129° .

L. Ruzicka et W. Fischer obtinrent la dihydro- β -ionone par hydrogénation de la β -ionone en présence de nickel, à 50° , en milieu alcoolique, au bout de 20 heures d'agitation. Ils trouvèrent comme constantes :

$$F_{10} = 121^{\circ}$$
- 122° ; $n_D^{20} = 1,4819$; $d_4^{20} = 0,9264$. Semicarb. $F. = 153^{\circ}$ - 154° (2).

Conclusion. — L'hydrogénation de la β -ionone sous une pression initiale de 150 kg. à 65° en présence de nickel Raney, est comparable à l'hydrogénation de l'isomère α , c'est-à-dire que c'est la double liaison extra-nucléaire qui s'hydrogène seule.

La preuve concluante qu'il en est bien ainsi, c'est que les deux dihydroionones, correspondant respectivement aux ionones α et β , sont distinctes, alors qu'elles devraient être identiques si c'était la double liaison intranucléaire qui se soit réduite.

(¹) A. SKITA, *loc. cit.*, p. 15.

(²) L. RUZICKA et W. FISCHER, *loc. cit.* On remarque la différence entre le point de fusion trouvé par ces auteurs et le nôtre ; ils ne disent pas comment ils l'ont pris. En tube papillaire nous trouvons comme point de fusion 164° .

CHAPITRE II

HYDROGÉNATION A 90° DIHYDROIONOLS ($C^{13}H^{24}O$)

ART. I. — HYDROGÉNATION DE L' α -IONONE

Le diagramme relatif à une opération préliminaire ayant montré qu'il y avait un nouveau niveau d'hydrogénation, vers 90°-100°, nous avons fait un nouvel essai dans les mêmes conditions générales, mais en fixant la température aux environs de 90°.

L'examen du diagramme obtenu nous montre que vers 65°, il y a eu fixation rapide d'une molécule d'hydrogène. Mais, la température continuant à monter, la courbe de la pression, un moment redressée, s'infléchit de nouveau. On fixe la température à 90° et, après 30 minutes, la courbe de pression devient sensiblement horizontale.

L'analyse du produit d'hydrogénation va nous montrer que dans ces conditions, l'hydrogène se fixe déjà en quantité appréciable sur le carbonyle, et qu'il se fixe même un peu sur la double liaison nucléaire, ce qui conduit à un mélange des diverses formes d'hydrogénation intermédiaires.

Le produit d'hydrogénation, simplement distillé, présente, à l'état brut, les constantes suivantes :

$$E_{15} = 128^{\circ}5-129^{\circ}; n_D^{20} = 1,4767; d_4^{20} = 0,9204.$$

C'est un mélange possible de : α -ionone non réduite, dihydro- α -ionone, dihydro- α -ionol, tétrahydroionone, tétrahydroionol.

Analyse sommaire. — Pour l'estimation de la fraction alcoolique et de la fraction cétonique, nous utilisons les mêmes méthodes que ci-dessus (p. 13).

Teneur en alcool (acétylation pyridinée) : 22-23 o/o.-

Teneur en cétone (oximation) : 75 o/o.

Séparation du mélange. — Nous avons séparé d'abord les deux fractions, alcool et cétone, puis identifié leurs constituants respectifs.

L'isolement de la fraction alcool a été faite par deux méthodes : benzylation, estérification borique (1).

Benzylation. — Le produit brut d'hydrogénation étant un mélange d'alcool et cétone, si nous faisons l'ester benzoïque de l'alcool nous l'isolons par simple distillation, la différence des points d'ébullition étant appréciable.

100 g. de produit d'hydrogénation sont donc traités par 25 g. de chlorure de benzoyle, en présence de 12 g. 5 de pyridine sèche, en milieu chloroformique.

Au bout de 5 heures de chauffage au bain-marie, on traite par l'eau, lave au CO_3Na_2 à 10 o/o, puis avec une solution de ClH à 10 o/o pour enlever l'excès de pyridine. Après neutralisation, on sèche, chasse le chloroforme et distille.

On sépare ainsi :

75 g. de produit cétonique qui distillent à 127°-130° sous 15 mm.

35 g. d'ester benzoïque, qui distillent à 210°-215° sous 15 mm.

Estérification borique. — Dans un ballon à distiller, on mélange 100 g. du produit d'hydrogénation avec 3 g. d'acide borique. On chauffe au bain-marie pendant 3 à 4 heures, sous un faible vide de 80-100 mm. On distille ensuite sous 15 mm. On obtient ainsi 75 g. de produit non estérifié, qui passe à 127°5-130° et 25 g. de résidu non distillable qui est l'ester borique.

(1) O. ZEITSCHELL, Brevet all. 444. 640. 448. 419.

Si nous comparons les deux méthodes, nous remarquons que les rendements en esters sont concordants. Toutefois nous préférons la méthode à l'acide borique, car du point de vue expérimental elle est moins longue, ne nécessitant pas de chauffage prolongé, extraction, lavage, etc.

Quant à la saponification, l'ester borique est très facile à traiter, sans aucune perte, ce qui n'est pas le cas de l'ester benzoïque.

*Saponification des esters
et identification de l'alcool.*

Ester benzoïque. — 35 g. d'ester benzoïque sont mélangés avec 30 cm³ de lessive de soude et 100 cm³ d'alcool à 95°. La saponification commence à froid, car dès l'addition de la soude, il se fait un précipité de benzoate de sodium, mais on la complète en chauffant à reflux, sur bain-marie, pendant 3 heures. Alors, on chasse l'alcool éthylique, extrait à l'éther, lave, sèche et distille.

On obtient 19 g. d'alcool, soit 88 o/o du produit soumis à la saponification.

Ester borique. — Le résidu non distillable, 25 g., additionné de 8 g. de potasse, est soumis à l'entraînement à la vapeur d'eau. On obtient ainsi 24 g. d'alcool soit 96 o/o de la théorie.

Le produit de saponification, provenant soit de l'ester benzoïque, soit de l'ester borique, présente, après rectification, les constantes :

$$E_{14,5} = 131^{\circ}\text{--}132^{\circ}; n_D^{20} = 1,4804; d_4^{20} = 0,9164.$$

Allophanate, après une première cristallisation dans l'alcool à 95°, F : 155°.

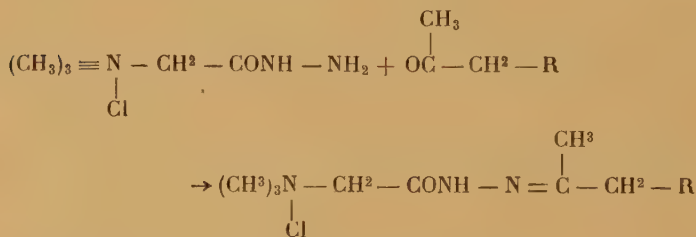
Afin d'identifier cet alcool, nous avons cherché à l'obtenir par une autre voie. A cet effet nous nous sommes adressé à une autre méthode de réduction, celle de Verley-Ponndorf ⁽¹⁾

⁽¹⁾ A. VERLEY, W. PONNDORF, *loc. cit.*, p. 7.

à l'aide de l'isopropylate d'aluminium, qui permet de réduire en alcool la fonction carbonyle, sans toucher au reste de la molécule. En partant d'une dihydro- α -ionone pure, nous obtiendrons le dihydro- α -ionol, auquel nous comparerons l'alcool obtenu lors de l'hydrogénation à 90°. Disons tout de suite que nous les trouverons identiques.

On traite donc 10 g. de dihydro α -ionone par 1 g. d'Al dissous dans 30 cm³, d'alcool isopropylique. Le mode opératoire détaillé de cette méthode de réduction sera décrit lors de la préparation des ionols (p. 43).

Le produit de la réaction est un mélange de cétone non réduite et d'alcool. Par estérification borique, on sépare l'alcool. Afin d'enlever les traces de cétone, s'il en reste, on traite l'alcool par le réactif T. de A. Girard et G. Sandulesco (¹), ou chlorure d'acéthydrazide-ammonium, lequel se combine avec le groupe carbonyle pour donner une acéthydrazone à fonction ammonium quaternaire, soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther.



L'alcool ainsi purifié présente les constantes :

$$E_{14,5} = 13105; n_D^{20} = 1,4814; d_4^{20} = 0,9183; R_D. \text{ Trouvé : } 60,74.$$

Calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{24}\text{O} \left| \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right|_1$: 61,09.

Allophanate (après une première cristallisation dans

(¹) A. GIRARD et G. SANDULESCO, *Helv. chim. Act.*, 9 (1936), 1095. Qu'ils trouvent ici tous nos remerciements pour le précieux réactif qu'ils ont bien voulu mettre à notre disposition.

l'alcool à 95°) F. = 155°-156° (fusion instantanée, bloc Maquenne).

Fusion mélangée avec l'allophanate de l'alcool d'hydrogénation à 90° : aucune dépression.

Fusion mélangée avec l'allophanate de tétrahydroionyle : dépression de 2°5, donc non identique.

Par oxydation chromique de chacun des deux alcools, on parvient à une seule et même cétone, car les semicarbazones, seules ou mélangées, fondent à 169°. La fusion mélangée de l'une ou de l'autre de ces deux semicarbazones avec celle de la dihydro- α -ionone, ne donne aucune dépression.

On peut donc tirer une double conclusion : 1° ces deux alcools sont bien identiques ; 2° l'alcool obtenu par hydrogénation catalytique de l' α -ionone à 90° est le *triméthyl-2.4.4. butylol 3₃ cyclohexène (dihydro- α -ionol)*, C¹³H²⁴O.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 79,51 ; H, 12,00. Calculé pour C¹³H²⁴O : C, 79,59 ; H, 12,24.

La fraction cétonique, débarrassée de l'alcool soit sous forme de benzoate, soit sous celle de borate, peut être un mélange de α -ionone non hydrogénée, dihydro- α -ionone et tétra-hydroionone, les trois degrés d'hydrogénation étant compatibles avec la présence de la fonction cétone.

Cette fraction possède les constantes :

$$E_{15,5} = 128,5-129^{\circ} ; n_D^{20} = 1,4786 ; d_4^{20} = 0,9244.$$

Pour éliminer l' α -ionone, nous avons traité le mélange par le chlorhydrate de semicarbazide.

60 g. de mélange sont traités par une solution de 35 g. d'acétate de sodium, 35 g. de chlorhydrate de semicarbazide, 175 cm³ d'alcool à 95° et 175 cm³ d'eau.

Un précipité de semicarbazone se forme immédiatement.

Après quelques heures de repos, on recueille 65 g. de semicarbazone brute, fondant à 160°5.

Par cristallisation fractionnée, on arrive à séparer deux

constituants : l'un, le plus important, fond à 169° , l'autre en très petite quantité, fond à 175° .

Une fusion mélangée de la semicarbazone fondant à 169° avec la semicarbazone de la dihydro- α ionone, ne donne aucune dépression. Cette semicarbazone, par hydrolyse oxalique, suivie d'entraînement à la vapeur d'eau, régénère une cétone dont les constantes sont identiques avec celles de la dihydro- α -ionone.

Quant à la semicarbazone fondant à 175° , des essais de fusion mélangée avec celle de la dihydro- α -ionone et celle de la tétrahydroionone (v. p. 35) montrent que c'est un mélange des deux, qu'on pourrait purifier par cristallisations fractionnées, s'il en était besoin.

Conclusion. — L'hydrogénation à 90° fournit deux nouveaux dérivés : le dihydro- α ionol et la tétrahydroionone, cette dernière en très faible quantité, ce qui montre bien que la double liaison intra-nucléaire est la plus difficile à hydrogèner.

Le bilan de cette opération : 25 o/o de dihydro- α -ionol, 52-53 o/o de dihydro- α -ionone, 6-7 o/o de tétrahydroionone, 12 o/o d' α -ionone non hydrogénée, montre l'intérêt de ce stade d'hydrogénation pour l'obtention de l'alcool non saturé qui se trouve en proportion intéressante et qu'on ne retrouvera plus par hydrogénation à des températures plus élevées, sinon de plus en plus souillé par l'alcool saturé, le tétrahydroionol.

ART. 2. — HYDROGÉNATION DE LA β -IONONE

L'hydrogénation, à 90° , de la β -ionone, a été faite de la même manière que pour l'isomère α et les résultats que nous avons obtenus sont tout à fait semblables. Nous ne nous arrêterons plus au mode opératoire, tant en ce qui concerne l'hydrogénation proprement dite que pour la séparation des constituants. Nous décrirons seulement le nouvel alcool

obtenu, le *triméthyl-1.3.3. butylol-2₃ cyclohexène (dihydro- β -ionol)* $C^{13}H^{24}O$.

Comme dans le cas de l' α -ionone, nous avons obtenu 20-22 o/o d'alcool, lequel est identique avec le dihydro- β -ionol obtenu par réduction de la dihydro- β -ionone au moyen de l'isopropylate d'Al. Cet alcool possède les constantes :

$E_{14} = 132.05$; $n_D^{19} = 1.4879$; $d_4^{25} = 0.9197$; R_D . Trouvé : 61,07.
Calculé pour $C^{13}H^{24}O$: 61,09.

Cet alcool s'est solidifié une heure après la distillation. Il fond alors à 39°5.

Son allophanate fond à 171°5 (fusion instantanée bloc Maquenne).

La fusion mélangée avec l'allophanate du dihydro- α -ionol donne une notable dépression.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 79,51 ; H, 12,53. Calculé pour $C^{13}H^{24}O$: C, 79,59 ; H, 12,24.

CHAPITRE III

HYDROGÉNATION A 150°-240°

ART. I. — HYDROGÉNATION A 150°

L'allure du diagramme nous a incité à faire un essai d'hydrogénation à 150°, où la proportion de tétrahydroionol devait déjà devenir prépondérante, mais où l'on pouvait se demander si l'on trouverait encore de la tétrahydroionone ou bien du tétrahydroionol, suivant que le groupe carbonyle s'hydrogénerait plus vite, à cette température, que la double liaison nucléaire ou inversement.

En fait, c'est le groupe carbonyle qui, après la double liaison extranucléaire, disparaît le premier, mais il se fait, immédiatement après, la réduction de la double liaison nucléaire, car on ne décèle pas de tétrahydroionone, tandis qu'on trouve un peu de dihydroionol.

Cette hydrogénation a été faite dans les mêmes conditions que les précédentes.

Le produit d'hydrogénation, après une simple distillation, présente les constantes :

$$E_{14} = 134^{\circ} \text{ } 135^{\circ}; n_D^{20} = 1,4740; d_4^{20} = 0,9090$$

Analyse. — Le dosage de la fonction alcool, par acétylation pyridinée, nous donne 90 o/o d'alcool.

Le titrage de la fonction cétone par oximation nous donne un taux de 9 o/o.

La séparation du mélange est facilitée par le fait qu'on obtient aisément un dérivé cristallisé de l'alcool.

L'importance de cet essai a été de nous montrer que, dès cette température, nous pouvons déjà obtenir l'alcool saturé

en très forte proportion et qu'en l'élevant progressivement au delà de 150° , nous pouvons arriver à trouver la température la plus favorable pour une hydrogénation presque quantitative de l' α -ionone en tétrahydroionol. C'est donc à l'article suivant que nous décrirons la séparation et la purification de l'alcool.

ART. 2. — HYDROGÉNATION A 240°

Triméthyl-1.3.3 butylol-2₃. cyclohexane.
(*Tétrahydroionol*). $C^{13}H^{26}O$.

§ 1. — Hydrogénation de l' α -ionone.

L'opération a été conduite de la même façon que les précédentes, c'est-à-dire sous une pression initiale de 150 kg, avec une charge de 500 kg. d' α -ionone et 20 g. de nickel Raney, la température étant fixée à 240° . L'absorption est presque complète au bout d'une heure. Au bout de trois heures, elle est sensiblement terminée. Nul doute qu'en la prolongeant pendant un très long temps, on n'arrive à une hydrogénation totale.

Sur le diagramme, on discerne clairement toutes les phases d'hydrogénation : la disparition de la double liaison extra-nucléaire, suivie de la réduction de la fonction carbonyle, pour finir par la saturation de la double liaison nucléaire.

Le produit brut d'hydrogénation, après une simple distillation, présente les constantes :

$$E_{14} = 134^{\circ}-134^{\circ}5; n_D^{20} = 1,4718; d_4^{20} = 0,9061.$$

Analyse. — Le dosage de la fonction hydroxyle, par acétylation pyridinée, accuse 95 o/o d'alcool.

Le titrage par oximation nous donne 3,8 o/o de fonction carbonyle.

Le produit total ne donne rien avec le chlorhydrate de semicarbazide.

Nous considérons seulement la fraction alcoolique, en négligeant la fraction cétone restante, qui s'éliminera au cours des opérations.

Pour isoler l'alcool du mélange brut d'hydrogénation, nous avons employé deux méthodes.

¹⁰ *Traitement du produit brut d'hydrogénation par le chlorure d'allophanyle* ⁽¹⁾ — Dans un ballon à trois tubulures, muni d'un agitateur, on introduit 100 g. de chlorure d'allophanyle (titrant 90 o/o), préalablement pulvérisé dans du benzène anhydre, en quantité suffisante pour avoir une complète immersion du solide.

A l'aide d'une ampoule à brome, on fait tomber goutte à goutte 100 g. du produit brut d'hydrogénation, en agitant mécaniquement. Immédiatement, il y a dégagement de gaz chlorhydrique et formation d'une masse solide très volumineuse. Après introduction de tout le produit, on laisse en contact pendant 2 à 3 heures en brassant la masse sans arrêt et on abandonne jusqu'au lendemain.

On reprend par l'eau, chauffe doucement pendant une heure au bain-marie, pour détruire le chlorure d'allophanyle en excès. On essore, lave avec de l'eau mélangée d'un peu de CO_3Na_2 .

L'allophanate séché est blanc. Nous avons obtenu 112 g. de solide, auxquels il faut ajouter 15 g. d'allophanate, resté dissous dans le benzène et qu'on récupère après distillation du solvant, ce qui fait un rendement de 91. o/o de la théorie.

On recrystallise l'allophanate deux fois dans l'alcool à 95° bouillant et le point de fusion se fixe à 164° (fusion instantanée Bloc Maquenne).

Dosage de N (méthode Kjeldahl) de l'allophanate ⁽¹⁾. — N o/o : 9,82. Calculé pour $\text{C}^{15}\text{H}^{28}\text{O}^3\text{N}^2$: 9,86.

⁽¹⁾ J. BOUGAULT et J. LEBOUcq, *Bull. Soc. Chim.*, 47 (1930), 594.

Saponification. — La saponification de cet allophanate a été faite avec de la soude à 36° B^e, en milieu alcoolique. On met ainsi en liberté un alcool qui, après rectification, passe à 134°5, sous un vide de 15 mm.

Cet alcool n'absorbe pas le brome chloroformique. Un essai avec une solution de SbCl_3 ne donne aucune coloration.

Le dosage de la double liaison par le chlore à froid donne un résultat nul, donc l'alcool est entièrement saturé.

Le titrage de la fonction alcool par acétylation pyridinée nous donne 96,4 o/o mais il faut rappeler que d'après les auteurs de cette méthode d'acétylation ⁽²⁾ « on ne peut pas, dans le cas des alcools secondaires, espérer dépasser un taux de 96-97 o/o même si l'alcool est pur ».

L'alcool, régénéré de l'allophanate présente les constantes :

$E_{15} = 134^{\circ}5$; $n_D^{20} = 1,4717$; $d_4^{20} = 0,9079$; R_D . Trouvé : 61,03. Calculé pour $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}$: 61,55.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 78,56 ; H, 13,23. Calculé pour $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}$: C, 78,78 ; H, 13,13.

C'est le triméthyl-1.3.3. butylol-2₃ cyclohexane (tétra-hydroionol) liquide incolore, épais, à odeur de cèdre et de vétyver.

2° *Traitement du produit d'hydrogénation par le chlorure de benzoyle.* — 100 g. de produit brut ont été traités par 80 g. de chlorure de benzoyle, en milieu chloroformique, en présence de 45 g. de pyridine. Après un repos de douze heures, le mélange est chauffé à reflux au bain-marie pendant six heures. Après extraction et lavage, on sépare, par distillation, la fraction cétonique (3-4 g.) qui passe entre 125°-135°, sous 15 mm., de la fraction ester benzoïque, qui passe 80°-85° plus haut, soit à 210°-212° sous 13 mm.

(1) La minéralisation de l'allophanate a été pratiquée avec le réactif de Beet et Forzey, d'après la description donnée par L. Palfray (*Documentation Scientifique*, 1937).

(2) R. DELABY et S. SABETAY, *Bull. Soc. Chim.*, 2 (1935), 1716.

Par saponification de cet ester, on obtient un alcool dont les constantes sont identiques à celles de l'alcool provenant de l'allophanate.

$$E_{14,5} = 13405; n_D^{20} = 1,4721; d_4^{20} = 0,9080.$$

§ 2. — Hydrogénation de la β -ionone.

L'hydrogénation de la β -ionone a été conduite de la même façon que celle de l'isomère α . L'hydrogénation commence dès la température ordinaire, mais elle est peu sensible, à 50° l'absorption devient très rapide et si la température continue à monter on distingue très bien trois paliers successifs, qui correspondent à la fixation de la première, puis de la deuxième, puis de la troisième molécule d'hydrogène. Mais la saturation n'est vraiment totale que si l'on maintient la température à 230°-240° pendant environ une heure. L'opération demande une heure et demie au maximum.

Nous obtenons ainsi un produit entièrement hydrogéné ce qui montre que la double liaison nucléaire conjuguée s'hydrogène plus facilement que celle de l'isomère α qui elle ne l'est pas, et une simple distillation nous fournit, avec un rendement quantitatif, un corps pur, le tétrahydroionol, identique à celui qu'on avait obtenu par l'hydrogénation de l' α -ionone, ce qui a conduit dans les préparations ultérieures à prendre, comme matière première, l'ionone totale de synthèse, c'est-à-dire, le mélange des α et β -ionones, dit ionone 100 o/o.

Skita ⁽¹⁾ avait déjà obtenu cet alcool par hydrogénation des ionones α ou β en présence de chlorure de platine, en milieu acétique; il donnait comme constantes :

$$E_{20} = 1420-1430; d^{20} = 0,9126.$$

Ruzicka ⁽²⁾ de son côté l'a obtenu par hydrogénation de

⁽¹⁾ A. SKITA, *loc. cit.*, p. 4.

⁽²⁾ L. RUZICKA, *loc. cit.*, p. 4.

l' α -ionone en présence de noir de platine dans l'éther, en agitant pendant deux jours. Il indique comme constantes :

$$E_{17} = 142^{\circ} - 143^{\circ}; d_4^{15} = 0,9144.$$

Ni l'un ni l'autre ne sont passés par l'intermédiaire d'un dérivé cristallisé.

Conclusion. — L'hydrogénation complète des ionones α et β , à peu près quantitative, se fait à 240° , conduisant à l'alcool saturé : le tétrahydroionol.

Cette température est la limite extrême, car au-dessus il se produit un phénomène nouveau, celui de la déshydratation, ainsi qu'on le verra au chapitre suivant.

CHAPITRE IV

HYDROGÉNATION A 270°

Triméthyl-1.3.3. butyl-2. cyclohexane
(Tétrahydroionane) $C^{13}H^{26}$.

Une fois déterminée la limite de température qui permet d'hydrogéner complètement les ionones α et β , nous avons poursuivi notre étude au delà de cette limite, pour examiner les conséquences d'une élévation de température.

Nous avons donc chargé l'autoclave avec 200 g. du produit d'hydrogénation fait à 240°, c'est-à-dire du tétrahydroionol et 25 g. de nickel usagé, la pression initiale étant toujours de 150 kg.

Jusqu'à 240°, la courbe de pression ne présente aucune irrégularité, ce qui correspond à une absorption nulle d'hydrogène.

A 270°, on observe une brusque montée de pression pendant 10 minutes, puis un abaissement qui dure 4 minutes et à partir de ce moment la pression reste constante.

L'analyse permettra d'interpréter cette anomalie qui consiste en une déshydratation de l'alcool (la molécule d'eau formée fait monter la pression) suivie d'une hydrogénation qui fait disparaître une molécule d'hydrogène et conduit au carbure saturé.

Par décantation, on sépare l'eau formée, sauf la faible fraction dissoute dans le carbure, qu'on élimine en séchant sur SO_4Na_2 . La distillation du produit séché s'effectue entre 90°-100° sous 15 mm. Un dosage de la fonction alcool par

acétylation pyridinée donne un résultat nul ; on ne décèle non plus aucune trace d'alcool par le chlorure d'allophanyle.

Un titrage par le chlore ⁽¹⁾ d'une double liaison possible donne un résultat négatif, donc le produit est entièrement saturé.

Le produit est distillé deux fois sur Na et, après une dernière rectification, il présente les constantes :

$E_{14} = 95^{\circ}\text{--}96^{\circ}$; $n_D^{20} = 1,4538$; $d_4^{20} = 0,8249$; R_D . Trouvé : 59,71. Calculé pour $C^{13}H^{26}$: 60,03.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 85,87 ; H, 14,33. Calculé pour $C^{13}H^{26}$: C, 85,71 ; H, 14,28.

C'est le triméthyl-1.3.3. butyl-2. cyclohexane (tétrahydroionane) carbure saturé, obtenu par déshydratation du tétrahydroionol suivie d'hydrogénation.

Résumé. — L'hydrogénation catalytique des ionones α et β sur nickel Raney et sous une pression initiale de 150 kg. peut être rendue sélective par le choix de la température.

Elle commence par la saturation de la double liaison extra-nucléaire, la température la plus favorable pour l'obtention de la dihydroionone α ou β étant celle de 65°.

L'hydrogénation se poursuit par la réduction de la fonction carbonyle, donnant ainsi, à 90°, le dihydroionol α ou β .

La double liaison intracyclique commence à être touchée dès la température de 90°, mais en très faible proportion. Effectivement, elle s'hydrogène immédiatement après la fonction carbonyle.

En élevant la température vers 240° nous aurons un produit entièrement hydrogéné, le tétrahydroionol, avec un rendement sensiblement quantitatif.

La présence de la tétrahydroionone dans une proportion

(1) Cet essai fait partie d'une étude d'ensemble du dosage de la liaison éthénique par le chlore qui sera publié ultérieurement par L. Palfray et S. Sabétay.

de 6-7 o/o seulement, à côté des 25-30 o/o de dihydroionol dans le produit d'hydrogénation à 90°, et l'absence de ce dérivé dans les produits d'hydrogénation au fur et à mesure qu'on élève la température, confirme notre observation d'après laquelle l'hydrogénation de la double liaison intranucléaire suit celle de la fonction carbonyle, pour aboutir à l'alcool saturé.

CHAPITRE V

TÉTRAHYDROIONONE ($C^{13}H^{24}O$)

Triméthyl-1.3.3. butylone-2, cyclohexane.

Au cours de l'hydrogénation catalytique à 90° de l' α -ionone, nous avons vu qu'il se forme de 6 à 7 o/o de tétrahydroionone (p. 24) et que nous ne rencontrerons plus ce dérivé aux températures plus élevées, car l'hydrogénation de la double liaison intracyclique ayant lieu après celle de la fonction carbonyle, nous obtenons le dérivé saturé : le tétrahydroionol.

Donc, pour obtenir aisément la tétrahydroionone, il est tout indiqué de la préparer par oxydation du tétrahydroionol. A cet effet, nous avons employé la méthode au mélange chromique.

On dissout 12 g. de bichromate de potassium dans 60 cm³ d'eau et on ajoute, en refroidissant sous le robinet, 10 g. d'acide sulfurique concentré. Une fois la solution faite, on ajoute, en trois fois, 11 g. 6 de tétrahydroionol que l'on disperse en agitant.

La température s'élève alors vers 55° et, au bout d'un quart d'heure, elle commence à descendre. Comme il y a formation d'une masse spongieuse, on chauffe au bain-marie vers 60°, pendant 15 minutes.

Une huile noirâtre surnage, qu'on extrait à l'éther et neutralise avec de la soude à 5 o/o. De verte, la solution éthérée devient incolore, après trois à quatre lavages à l'eau. On chasse l'éther et distille.

On obtient 10 g. d'un produit qui passe entre $127^{\circ}5$ et 128° sous 14 mm. Le rendement de l'oxydation est de 88,5 o/o.

Titration de la fonction carbonyle par le chlorhydrate d'hydroxylamine à chaud : $\text{CO o/o} = 96,10$.

Afin d'obtenir une tétrahydroionone pure, régénérée d'un dérivé solide, nous avons fait, à partir de 20 g. du produit distillé, la semicarbazone, laquelle, après la première cristallisation dans l'alcool à 95° , fond à 191° . Après une deuxième cristallisation, le point de fusion reste constant à 192° - 193° .

Par hydrolyse oxalique, on régénère la tétrahydroionone qui, après rectification avec un thermomètre de précision, possède les constantes :

$E_{14} = 127^{\circ}$; $n_D^{15,5} = 1,4680$, $d_4^{15,5} = 0,9140$; R_D . Trouvé : 59,61. Calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{24}\text{O}$: 60,04.

Semicarbazone. — La tétrahydroionone ainsi purifiée redonne facilement une semicarbazone, laquelle, après deux cristallisations dans l'alcool à 95° , fond à 194° - 195° (corr.), fusion instantanée sur bloc Maquenne.

Le point de fusion est le même si on recristallise la semicarbazone dans le benzène sec, jusqu'à point constant.

Mais si on prend la température de fusion en tube capillaire dans un bain de SO^3H^2 conc. le point de fusion de l'un ou l'autre échantillon n'est plus que de 182° (corr.) ce qui permet peut-être de s'expliquer la valeur trouvée par Ruzicka et rapportée ci-dessous.

Analyse de la semicarbazone (Méthode Veibel). — Trouvé o/o : N, 7,04. Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{27}\text{N}^3\text{O}$: 7,14.

Analyse de la tétrahydroionone. — Trouvé o/o : C, 79,41; H, 12,22. Calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{24}\text{O}$: C, 79,59; H, 12,24.

La tétrahydroionone a été déjà préparée par différents auteurs. C'est en 1912 que Skita (1) obtint, pour la première

(1) A. SKITA, *loc. cit.*, p. 4.

fois, la tétrahydroionone en hydrogénant l' α -ionone en présence de palladium colloïdal. Il ne donne comme constante que le point d'ébullition : $E_{13} = 126^{\circ}\text{--}127^{\circ}$.

Plus tard, Ruzicka ⁽¹⁾ a hydrogéné les ionones α et β en présence de noir de platine, en milieu étheré, et a décrit une tétrahydroionone pour laquelle il donne les seules constantes :

$$E_{14} = 128^{\circ}\text{--}130^{\circ}; d_{15} = 0,9151\text{--}0,9158.$$

Semicarbazone : F. = $183^{\circ}\text{--}184^{\circ}$ (sans indication de méthode).

G. Gould et F. Thomson ⁽²⁾ ont préparé la tétrahydroionone par réduction de la β -ionone en milieu acétique. Après plusieurs fractionnements sous vide, le produit obtenu présente les constantes :

$$n_D^{23} = 1,4697; d_4^{23} = 0,9043; \text{semicarbazone : F.} = 183^{\circ}\text{--}184^{\circ}.$$

(sans indication de méthode).

J. Salkind, S. Soniss et N. Blochin ⁽³⁾ préparèrent la tétrahydroionone à partir de la β -ionone. Par action de l'organo-magnésien du vinyl-acétylène, ils obtinrent l'alcool tertiaire. Cet alcool fut hydrogéné en présence de palladium et oxydé ensuite par le mélange chromique. Ils ne donnent comme constante que le point de fusion d'une semicarbazone, F. = $165^{\circ}\text{--}166^{\circ}5$.

Dans le *Zentralblatt* de 1936, 1, 2567, on trouve un extrait d'après lequel Téterin et Iwanow préparent la tétrahydroionone à partir de la β -ionone par action du bromure d'éthylène, mais on ne mentionne aucune constante. Nos tentatives pour trouver le mémoire original russe ⁽⁴⁾, qui contiendrait peut-être plus de détails, sont restées sans résultat.

Tous ces auteurs préparent la tétrahydroionone par des

⁽¹⁾ L. RUZICKA, *loc. cit.*, p. 4.

⁽²⁾ G. GOULD et F. THOMSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57 (1935), 340.

⁽³⁾ J. SALKIND, S. SONISS et N. BLOCHIN, *C. R. Ac. Sc., U. R. S. S.*, 2 (1935), 57, d'après *Zentralblatt*, 1 (1936), 4169.

⁽⁴⁾ TÉTÉRIN et IWANOW, *Chem. Zentralblatt*, 1 (1936), 2567.

méthodes différentes de la nôtre, et aucun d'entre eux ne la régénère d'un dérivé cristallisé, comme nous l'avons fait. Ces auteurs n'indiquent pas si le point de fusion de la semicarbazone a été pris sur bloc Maquenne ou en tube capillaire, ce qui nous empêchera d'interpréter avec certitude les différences entre les points de fusion donnés par Ruzicka, Gould-Thomson et le nôtre. Ils indiquent : $F. = 183^{\circ}\text{--}184^{\circ}$.

S'ils l'ont pris en tube capillaire, notre point de fusion 182° est à peu près identique avec le leur. Au contraire, s'il est pris au bloc Maquenne, la différence avec le nôtre : $194^{\circ}\text{--}195^{\circ}$, est très sensible.

Il resterait d'ailleurs à expliquer la divergence entre leurs autres constantes et celles données par nous. Or, si la tétrahydroionone n'a pas été purifiée à l'aide d'un dérivé cristallisé, elle peut être souillée d'un peu de β -ionone qui relèverait tout à la fois la valeur de l'indice de réfraction et celle de la densité, et au contraire abaisserait le point de fusion de la semicarbazone, ce qui rendrait compte des divergences observées.

Quant à Salkind, Soniss et Blochin, il se pourrait qu'ils n'aient pas hydrogéné la double liaison intra-nucléaire, ce qui expliquerait le point de fusion trop bas de leur semicarbazone. $F. = 165^{\circ}\text{--}166^{\circ}5$, qui se rapproche de celui de la semicarbazone de la dihydro- β -ionone, $F. = 168^{\circ}5$ (non corr.) bloc Maquenne.

DEUXIÈME PARTIE

RÉDUCTION CHIMIQUE DES IONONES α ET β IONOLS ($C^{13}H^{22}O$)

CHAPITRE PREMIER

PARTIE THÉORIQUE

Dans l'hydrogénation catalytique, en présence de nickel Raney, des ionones α et β , nous avons montré que c'est la double liaison extracyclique qui s'hydrogène d'abord, puis la fonction carbonyle et, en dernier lieu, la double liaison cyclique, sans exclure toutefois un certain chevauchement des trois phases l'une sur l'autre, puisque les trois réactions s'opèrent simultanément mais avec des vitesses différentes.

Une hydrogénation du seul groupe carbonyle, à l'exclusion des liaisons éthéniques, ne peut donc se réaliser par cette voie.

Pourtant il nous paraissait nécessaire d'introduire ce terme dans la série des produits partiellement hydrogénés des ionones.

Nous avons donc eu recours, pour l'obtention des alcools correspondant aux ionones α et β , à une méthode de réduction spécialement sélective, c'est-à-dire ne s'attaquant qu'au groupe carbonyle. C'est celle qui utilise l'isopropylate d'aluminium et consiste en un échange fonctionnel.

En 1925, Verley ⁽¹⁾ réduisit la méthyl-nonyl-cétone en

(¹) A. VERLEY, *Bull. Soc. Chim.*, **37** (1925), 537 (15 mars), 871 (5 mai).

alcool, à l'aide d'un alcoolate métallique, l'isopropylate d'aluminium, que, par la suite et devant la difficulté de sa préparation, il remplaça par le dérivé sodé d'un alcool secondaire, car, d'après lui, il n'y aurait pas de réduction si on emploie un alcoolate primaire, puisque la méthyl-nonyl-cétone ne se réduit pas avec l'éthylate de sodium par exemple.

Toutefois, il n'arriva pas à réduire certaines cétones cycliques, telles que camphre, pulégone, thuya-menthone.

Dans la même année, mais plus tard, W. Ponndorf ⁽¹⁾ publia un brevet qu'il avait pris en 1924, et où il revendiquait la possibilité de réduire n'importe quelle cétone à l'aide de l'isopropylate d'aluminium.

Ces auteurs, ainsi que d'autres à leur suite, ont essayé de donner une explication du mécanisme de cette réaction, dite *d'échange fonctionnel*, mais jusqu'à ce jour on n'est pas arrivé à déterminer d'une façon irréfutable le processus de la réaction.

Un fait est certain : la cétone mise en œuvre se transforme en alcool aux dépens de l'alcool isopropylique qui, lui, se transforme en acétone, facilement décelable par son odeur et sa combinaison bisulfite, contrairement à l'affirmation de certains auteurs récents ⁽²⁾ qui, lors d'une réduction, affirmèrent n'avoir remarqué aucune trace d'acétone. En l'absence de l'isopropylate d'aluminium, l'échange n'a pas lieu.

D'ailleurs le choix de l'alcool secondaire n'est pas strictement limité à l'alcool isopropylique. Pour notre part, nous l'avons remplacé dans nos réductions par d'autres alcools secondaires tels que : butylique, amylique. Toutefois, l'emploi de l'alcool isopropylique est préférable, car la cétone correspondante s'élimine plus facilement, sans nécessiter

⁽¹⁾ W. PONNDORF, *Z. angew. Chem.*, 39 (1925), 138 (26 sept.).

⁽²⁾ R. KUHN, W. BADSTÜBNER et C. GRUNDMANN, *Ber. d. Chem. Ges.*, 4 (1936), 107.

une élévation de la température du bain, ce qui évite toute résinification de la cétone à réduire.

Contrairement à l'affirmation de Verley, la réduction des cétones se produit même avec des alcools primaires. Nous avons réduit l' α -ionone en présence d'alcool isoamylique primaire, mais avec un rendement en ionol de 27 o/o seulement.

CHAPITRE II

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Nous avons rencontré, au début, quelques difficultés dans la réduction des ionones α et β à l'aide de l'isopropylate d'aluminium, ce qui nous a amené à étudier cette réaction dans tous ses détails.

Art. I. — PRÉPARATION DE L'ISOPROPYLATE D'AL

L'aluminium s'est d'abord montré difficilement attaquable par l'alcool isopropylique. Plusieurs échantillons, sous différentes formes, telles que : poudre, grains, paillettes, sont restés inattaqués par l'alcool isopropylique rigoureusement sec. Un seul échantillon, qui se présentait sous forme de feuilles très minces, s'est attaqué assez facilement après qu'on eut amorcé l'attaque avec quelques cristaux d'iode et un peu de bichlorure de mercure ; l'attaque fut complétée ensuite en chauffant à reflux pendant quelques heures.

Par la suite, nous avons trouvé un aluminium d'une qualité tout à fait spéciale, sous forme de paillettes, qui s'attaque immédiatement avec un grand dégagement de chaleur, à tel point qu'il faut avoir soin de bien refroidir, si on opère sur plus de 100 g. d'aluminium. Il se forme ainsi un liquide qui, à cause des impuretés de Al, est grisâtre. Nous l'avons distillé sous un vide de 2 mm. L'isopropylate de Al, liquide clair, distille facilement ; par refroidissement, il se solidifie en une masse compacte blanche.

L'alcool isopropylique du commerce est généralement hydraté; pour le dessécher, nous l'avons distillé sur de la baryte anhydre, jusqu'à ce que sa densité ait la valeur exacte :

$$d_{15}^{15} = 0,7903.$$

Comme des traces de baryte entraînées lors de la distillation peuvent empêcher la réduction de se faire, il faut distiller une seconde fois.

Art. 2. — RÉDUCTION DE L' α -IONONE

§ 1. — Marche de l'opération.

Dans un ballon à deux tubulures, surmonté d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant descendant, on introduit :

125 g. d' α -ionone ($E_{13} = 127^{\circ}5-128^{\circ}$; $n_D^{17} = 1,4995$; $d_4^{17} = 0,9355$).

20 g. d'isopropylate d'aluminium et 300 cm³ alcool isopropylique rigoureusement sec.

On chauffe au bain d'huile, en maintenant la température du bain à 100°-105°.

Dès que la réaction se déclenche, un mélange d'alcool isopropylique et d'acétone, commence à distiller vers 70°. En ajoutant goutte à goutte, par l'ampoule à brome, de l'alcool isopropylique frais, on maintient une distillation lente et continue.

Le distillat exhale, dès le début, une forte odeur d'acétone et donne une combinaison bisulfite. Quand on opère sur de fortes quantités de cétone, de l'ordre de 1 à 3 kg., le distillat est formé, dès le début, d'une grande proportion d'acétone, le thermomètre ne montant pas au-dessus de 65°.

On continue cette distillation pendant 8 à 10 heures. Le distillat perd son odeur d'acétone et la température s'élève à

82°-83°. On peut considérer à ce moment que la réduction est finie. On chasse l'excès d'alcool isopropylique. On traite par l'eau. L'extraction à l'éther du produit de réduction est très pénible à cause de l'alumine formée. Pour s'en débarrasser, on pourrait dissoudre celle-ci préalablement dans ClH ou SO_4H_2 , sur bain-marie, mais comme l' α -ionone s'altère facilement dans ces conditions il est préférable d'entraîner à la vapeur d'eau. Le produit d'entraînement est extrait à l'éther, séché et distillé.

On obtient ainsi 120 g. d'un produit qui, par la méthode de l'acétylation pyridinée, titre 80 o/o en alcool.

§ 2. — Séparation du mélange alcool-cétone.

Le produit de la réduction contient 80 o/o d'alcool et 20 o/o d' α -ionone non réduite. Pour séparer ce mélange sans altérer une partie de l'alcool, au lieu d'employer un réactif de la fonction cétone, nous avons préféré faire rentrer l'alcool dans une combinaison telle qu'une simple distillation permette de le séparer.

A cet effet, nous avons eu recours à la formation de l'ester borique, qui, n'étant pas distillable, permet de chasser la cétone. Pour saponification de l'ester, on libère ensuite l'alcool, exempt de toute trace de cétone.

Méthode à l'acide borique (v. p. 20). — Dans un ballon à distiller, on met le produit total de la réduction; on ajoute une quantité d'acide borique, calculée suivant la teneur en alcool du mélange, avec un excès de 10 o/o. On chauffe au bain-marie, sous un vide d'environ 100 mm, pendant 3 à 4 heures. L'eau qui résulte de l'estérification distille. Au bout de ce temps, on remplace le bain-marie par un bain d'huile, on porte le vide à 2-4 mm. et l'on chauffe. La cétone non réduite distille, tandis que l'ester borique reste dans le ballon.

L' α -ionone distille à 100°-103° sous 4 mm. Il ne faut pas,

en vue d'enlever les traces de cétone, chauffer trop fortement le bain d'huile, car on risquerait de décomposer l'ester borique; on peut toutefois porter la température du bain à 200°, sans aucune crainte de décomposition.

L'ester borique, ainsi débarrassé d' α -ionone, est saponifié avec de la soude, ou même par simple entraînement à la vapeur d'eau.

Cette méthode a été employée dans toutes nos séparations des produits de réduction de l' α ionone. On n'évite pas une légère perte, due soit à la décomposition de l'ester, soit à la déshydratation de 2 à 3 o/o d'alcool par l'acide borique.

A partir des quantités indiquées ci-dessus (125 g. d' α -ionone) nous avons obtenu 20 g. d' α -ionone non réduite et 94 g. d'un alcool, lequel, après rectification, possède les constantes :

$E_s = 103^\circ$; $E_{14,5} = 126^\circ 6-127^\circ$; $n_D^{20} = 1,4886$; $d_4^{20} = 0,9189$;
R_D. Trouvé : 60,90. Calculé pour C¹²H²²O $\left|_2 \right. = 60,63$.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 80,35; H, 11,36. Calculé pour C¹²H²²O : C, 80,45; H, 11,34.

Identification. — Par oxydation au moyen du mélange chromique, on obtient une cétone qui possède les constantes :

$E_{15,5} = 128^\circ 7-129^\circ$; $n_D^{17,8} = 1,4985$; $d_4^{17,8} = 0,9334$

Dinitro 2.4. phénylhydrazone : F = 148°.

Elle est donc identique à l' α -ionone de départ, ce qui fixe la constitution de l'alcool. C'est le triméthyl-2 4.4. butényl-2. ol 2₃ cyclohexène (α -ionol).

Afin de contrôler la pureté de l' α -ionol, nous avons employé deux procédés :

a) Elimination des traces d' α -ionone, s'il en reste, par le réactif de Girard et Sandulesco (chlorure de triméthyl-acethydrazide ammonium) (*loc. cit.*, v. p. 22).

b) Préparation du *p.* nitrobenzoate d' α -ionyle, corps solide, lequel par saponification, nous a redonné l'alcool pur.

Les constantes de l' α -ionol, obtenu par ces deux procédés de purification, ont été trouvées identiques à celles de l' α -ionol de départ.

C'est un liquide épais, peu odorant, incolore.

Le rendement brut de la réduction est de 74,5 o/o; si on déduit la cétone récupérée, il est de 89,5 o/o.

Art. 3. — RÉDUCTION DE LA β -IONONE

La réduction de la β -ionone par l'isopropylate d'aluminium a été conduite de la même façon que pour l'isomère α .

45 g. de β -ionone ($E_{14,5} = 134^{\circ}$ - 135° ; $n_D^{17,5} = 1,5148$; $d_4^{17,5} = 0,9424$).

sont traités par 9 g. d'isopropylate d'Al et 125 cm³ d'alcool isopropylique sec.

On maintient une faible distillation d'alcool isopropylique pendant 9 heures, ayant recueilli, pendant cette durée, 200 cm³ de distillat.

Le produit de réduction, après entraînement à la vapeur d'eau et distillation, est de 40 g. : mélange alcool-cétone, qui titre 87 o/o en fonction alcool.

Nous avons eu la surprise de constater que l'isolement de l'alcool dans ce mélange ne pouvait se faire par l'acide borique, car dans un essai préliminaire, l'alcool β a été déshydraté intégralement, alors que l'alcool isomère α , qui n'a pas de double liaison conjuguée, ne subissait aucune altération. Nous avons donc cherché à tourner cette difficulté, en remplaçant l'acide borique par le borate de butyle.

Méthode au borate de butyle (1). — Cette méthode s'est révélée excellente, sans aucune perte en alcool. Elle est donc applicable aux alcools facilement deshydratables.

(1) A. KAUFMANN, Brevet français, 702.154.

Nous avons préparé le borate de butyle à partir d'alcool butylique normal et d'acide borique, suivant les indications de *Organic syntheses* (1) avec un rendement de 95 o/o. Le borate de butyle se conserve très bien à l'abri de l'air.

Dans un ballon à distiller, on mélange le produit brut de la réduction avec une quantité calculée (suivant la teneur en alcool) de borate de butyle, majorée d'un excès de 10 o/o.

On chauffe lentement, sous un vide de 60 mm. L'alcool butylique, qui résulte du déplacement par l'alcool plus lourd, distille dès la température de 65°. Quand la distillation s'arrête, on chauffe dans un bain d'huile, sous un vide de 2-4 mm. Le borate de butyle en excès distille, ainsi que la cétone non réduite, entre 90° et 105°. Au fur et à mesure que la distillation se ralentit, on élève la température du bain d'huile jusqu'à 200°. On élimine ainsi toute la β -ionone non réduite (5 g.).

L'ester borique résultant a été saponifié simplement avec de l'eau chaude, extrait à l'éther, séché et distillé. On a obtenu 35 g. d'alcool. Après rectification, cet alcool possède les constantes :

$$E_{14,5} = 130,05; n_D^{20} = 1,4969; d_4^{20} = 0,9243; R_D. \text{ Trouvé : } 61,39.$$

Calculé pour $C^{13}H^{22}O \cdot \frac{1}{2}$: 60,63.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 80,14; H, 11,29. Calculé pour $C^{13}H^{22}O$: C, 80,41; H, 11,34.

Par oxydation avec le mélange chromique, on obtient la β -ionone de départ, l'alcool qui la fournit par cette voie est donc le triméthyl-1.3.3. butényl-2. ol 2, cyclohexène (β -ionol) $C^{13}H^{22}O$.

C'est un liquide épais, incolore, peu odorant, très facilement déshydratable.

Le rendement brut de la réduction est de 77 o/o ; si on déduit la β -ionone récupérée, il s'élève à 87,5 o/o.

(1) *Organic Syntheses*, 13 (1933), 16.

TROISIÈME PARTIE

QUELQUES DÉRIVÉS DU TRIMÉTHYL-1 3 3 BUTYLOL-2₃ CYCLOHEXANE (TÉTRAHYDROIONOL)

Le tétrahydroionol a été très peu étudié ; quant à ses dérivés, à part l'acétate mentionné par A. Skita ⁽¹⁾ qui n'en donne que le point d'ébullition, aucun autre, à notre connaissance, n'est connu. Nous avons donc entrepris la préparation et l'étude de quelques groupes de dérivés : esters, éther-oxydes, dérivés halogénés, carbures, nous limitant à quelques termes de chaque groupe.

Dans toutes nos préparations, nous avons employé le tétrahydroionol obtenu par hydrogénation catalytique, en présence de nickel Raney, à la température de 240°, soit de l' α -ionone, soit de la β -ionone, soit du mélange des deux.

Le tétrahydroionol pris comme matière première possédait les constantes :

$$E_{14} = 134^{\circ}\text{--}134^{\circ}5 ; n_D^{18,5} = 1,4724 ; d_4^{18,5} = 0,9073.$$

c'est dire qu'il était sensiblement pur.

(1) A. SKITA, *Ber. d. chem. Ges.*, 48 (1915), 1486.

CHAPITRE PREMIER

ESTERS D'ACIDES ORGANIQUES

Art. 1. — FORMIATE DE TÉTRAHYDROIONYLE ($C^{14}H^{28}O^2$)

Pour préparer le formiate, nous avons employé la méthode de Glichitch (¹). On mélange deux volumes d'anhydride acétique avec un volume d'acide formique, en refroidissant à 0°.

On traite 9 g. (1/20 mol.) de tétrahydroionol par 15 cm³ du mélange acéto-formique; on abandonne pendant 3 jours à la température du laboratoire. On verse ensuite dans 50 cm³ d'eau, neutralise avec CO_3Na_2 , extrait à l'éther et distille. Après rectification, on obtient un liquide léger, à odeur très fruitée, qui possède les constantes :

$E_{18} = 134^0-134^05$; $n_D^{20} = 1,4591$; $d_4^{20} = 0,9357$; R_D . Trouvé : 66,04. Calculé pour $C^{14}H^{26}O^2$: 66,30.

Indice de saponification. — Trouvé : 5 cm³ 31. Calculé : 5 cm³ 33; d'où M. Trouvé : 225,2. Calculé : 226.

Le rendement de la formylation est quantitatif.

Art. 2. — ACÉTATE DE TÉTRAHYDROIONYLE ($C^{16}H^{28}O^2$)

Comme méthode d'acétylation, nous avons employé celle qui utilise l'anhydride acétique en présence de pyridine.

Dans un ballon surmonté d'une ampoule à brome, on met

(¹) L. S. GLICHITCH, *Bull. Soc. Chim.*, 33 (1923), 1284

10 g. de tétrahydroionol et 12 g. de pyridine. A l'aide de l'ampoule à brome, on verse goutte à goutte 12 g. d'anhydride acétique, en refroidissant le ballon sous un courant d'eau.

On chauffe ensuite au bain-marie pendant 2 h. $1/2$ à 3 heures; on traite par l'eau, extrait à l'éther, neutralise et distille. On obtient l'acétate avec un rendement quantitatif. C'est un liquide léger, d'odeur agréable, qui possède les constantes :

$E_{15,5} = 141^{\circ}5-142^{\circ}$; $n_D^{20} = 1,4566$; $d_4^{20} = 0,9255$; R_D . Trouvé : 70,57. Calculé pour $C^{15}H^{28}O \cdot O^<$: 70,92.

* *Indice de saponification*. — Subst. 1 g. 0143, KOH N/1. Trouvé : 4 cm³. 20. Calculé : 4 cm³. 22, d'où M. trouvé : 238,9. Calculé : 240.

A. Skita donne comme constante : $E_{11} = 131^{\circ}$.

Art. 3. — PROPIONATE DE TÉTRAHYDROÏNYLE ($C^{16}H^{30}O^2$)

Nous avons préparé le propionate à partir de 10 g. de tétrahydroionol et 10 g. de chlorure de propionyle, en présence de 8 g. de pyridine. Après chauffage sur bain-marie pendant plusieurs heures, on traite par l'eau, extrait à l'éther et distille. On obtient ainsi 10 g. d'un liquide jaunâtre, lequel, après rectification, est tout à fait incolore et possède les constantes :

$E_{15,5} = 151^{\circ}0-152^{\circ}$; $n_D^{20} = 1,4573$; $d_4^{20} = 0,9214$. R_D . Trouvé : 75,12. Calculé pour $C^{16}H^{30}O \cdot O^<$: 75,54.

Indice de saponification. — Trouvé : 253,2. Calculé pour : $C^{16}H^{30}O^2$: 254.

Le rendement de l'estérification est de 79 o/o par rapport à la théorie.

Art. 4. — BENZOATE DE TÉTRAHYDROIONYLE ($C^{20}H^{30}O^2$)

Le benzoate a été obtenu par action du chlorure de benzoyle sur le tétrahydroionol, en présence de pyridine.

On verse goutte à goutte 10 g. de chlorure de benzoyle dans un mélange de 10 g. (1/20 mol.) de tétrahydroionol, 4 g. 5 de pyridine et 100 g. de chloroforme, préalablement refroidi dans la glace.

Le liquide devient brunâtre. On abandonne pendant 24 heures à la température du laboratoire; on chauffe ensuite à reflux pendant 4 heures. Après extraction et distillation, on obtient 14 g. d'un liquide incolore, inodore, visqueux, qui, après rectification, possède les constantes :

$E_{18} = 21095-21110$; $n_D^{20} = 1,5062$; $d_4^{20} = 0,9904$; R_D . Trouvé : 90,63. Calculé pour $C^{20}H^{30}O^2$: 90,41.

Indice de saponification. — Trouvé : 301,3. Calculé pour $C^{20}H^{30}O^2$: 302.

Le rendement de la benzylation est de 94 o/o par rapport à la théorie.

Art. 5. — DINITRO 3.5 BENZOATE DE TÉTRAHYDROIONYLE



5 g. de tétrahydroionol sont traités par 5 g. de chlorure de dinitro 3.5 benzoyle, en présence de 2 g. 5 de pyridine, en milieu chloroformique.

On chauffe à reflux pendant 6 heures. Après extraction, on fait cristalliser dans l'alcool à 95°. Après deux cristallisations, le point de fusion reste constant à 75° (fusion instantanée, bloc Maquenne).

Indice de saponification. — Trouvé : 389,3. Calculé pour $C^{20}H^{28}O^2N^2$: 392.

Art. 6. — PHTALATE ACIDE DE TÉTRAHYDROIONYLE
($C^{24}H^{30}O^4$)

Nous avons employé la méthode préconisée par Sabetay et Naves ⁽¹⁾ pour la préparation des phtalates acides des alcools primaires.

On prépare un mélange de 1/5 en poids d'anhydride phtalique et 4/5 de pyridine sèche.

On traite 5 g. de tétrahydroionol par 50 cm³ du mélange et on chauffe sur bain-marie pendant 1 heure. On ajoute ensuite 200 cm³ d'eau ; on chauffe 10 minutes pour détruire l'excès d'anhydride, neutralise exactement avec de la potasse alcoolique, acidifie avec ClH étendu. Il y a séparation d'une huile que l'on décante et dissout dans l'alcool. On fait cristalliser en ajoutant de l'eau avec précaution.

Après deux cristallisations dans l'alcool à 50°, le point de fusion reste constant à 79° (fusion instantanée sur bloc Maquenne).

Indice de saponification. — Trouvé : 345. Calculé pour $C^{24}H^{30}O^4$: 346.

(¹) S. SABETAY R. NAVES, *Ann. chim. anal.*, 1937, 19, 35.

CHAPITRE II

ÉTHERS-OXYDES

Art. 1. — OXYDE DE MÉTHYLE ET TÉTRAHYDROIONYLE ($C^{14}H^{28}O$)

Nous avons préparé l'éther-oxyde méthylique en faisant réagir l'iodure de méthyle sur le tétrahydroionol sodé.

On prépare l'alcoolate sodé en faisant tomber, à froid et goutte à goutte, du tétrahydroionol sur du sodium en poudre, au sein du toluène, tout en agitant vigoureusement. Après l'introduction de tout l'alcool, on chauffe doucement jusqu'à disparition complète du sodium; opération qui demande 3 heures.

Dans une fiole en verre épais, on mélange alors 35 g. de l'alcoolate sodé avec 27 g. d'iodure de méthyle, on ajoute un peu de cuivre en poudre pour catalyser la réaction et chauffe à l'autoclave à 160° - 170° , pendant 7 heures.

On sépare le précipité d'iodure de sodium; puis après extraction et lavage, on distille.

La fraction qui passe entre 115° - 125° , sous 15 mm., est redistillée sur sodium, pour fixer l'alcool qui n'a pas réagi. On obtient ainsi 25 g. d'éther-oxyde méthylique, lequel, après une nouvelle rectification possède les constantes :

$E_{13,5} = 118^{\circ}$, $n_D^{17} = 1,4590$; $d_4^{17} = 0,8783$; R_D . Trouvé: 65,99.
Calculé pour $C^{17}H^{28}O$: 66,29.

Le rendement de l'opération est de 75 o/o, sans tenir compte du tétrahydroionol récupéré.

Dosage de OCH^3 (Zeisel). — Subst. 0 g. 3215.; $\text{NO}^3\text{AgN}/10$: 14,67 cm³. Trouvé OCH^3 : 14,47. Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{28}\text{O}$: 14,62.

Art. 2. — OXYDE D'ÉTHYLE ET TÉTRAHYDROIONYLE
($\text{C}^{15}\text{H}^{30}\text{O}$)

En faisant réagir à l'autoclave, le tétrahydroionolate de sodium sur l'iodure d'éthyle, en présence de Cu en poudre, à 170°, pendant 8 heures, on obtient l'oxyde d'éthyle et tétrahydroionyle, avec un rendement de 45 o/o. Il possède les constantes :

$E_{13} = 123,05$; $n_D^{17} = 1,4564$; $d_4^{17} = 0,8696$; R_D . Trouvé : 70,70.
Calculé pour $\text{C}^{15}\text{H}^{30}\text{O}$: 70,91.

Dosage de OC^2H^5 (Zeisel). — Trouvé OC^2H^5 : 19,47. Calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{30}\text{O}$: 19,91.

Art. 3. — OXYDE D'ISOPROPYLE ET TÉTRAHYDROIONYLE
($\text{C}^{16}\text{H}^{32}\text{O}$)

Nous employons la même méthode, c'est-à-dire l'action du dérivé sodé du tétrahydroionol sur le bromure d'isopropyle, en présence de Cu, et chauffant à l'autoclave, à 160°, pendant 9 heures. Après extraction et distillation sur sodium, on obtient l'éther-oxyde isopropylique avec un rendement de 20 o/o seulement. Il possède les constantes :

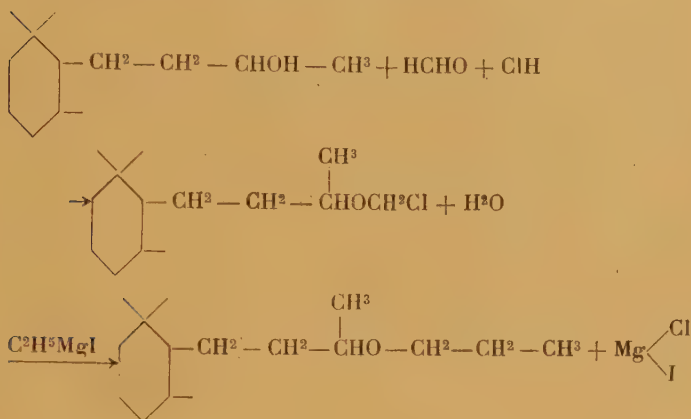
$E_{13} = 131,0-132,0$; $n_D^{19} = 1,4562$; $d_4^{19} = 0,8629$; R_D . Trouvé : 75,63.
Calculé pour $\text{C}^{16}\text{H}^{32}\text{O}$: 75,53.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 79,85; H, 13,50. Calculé pour $\text{C}^{16}\text{H}^{32}\text{O}$: C, 80,00; H, 13,33.

Art. 4. — OXYDE DE PROPYLE ET TÉTRAHYDROIONYLE
($\text{C}^{16}\text{H}^{32}\text{O}$)

La méthode employée pour les éthers oxydes précédents n'a donné aucun résultat, pour l'obtention de l'éther-oxyde

propylique. Nous avons dû recourir à une autre méthode qui a consisté à faire réagir l'iodure d'éthylmagnésium sur la chlorométhylène du tétra hydroionol.



§ 1. — Préparation de la chlorométhylène.

La chlorométhylène a été préparée suivant la méthode de Henry (1) en saturant de ClH gazeux le mélange de trioxyméthylène et tétrahydroionol, à 0°.

Dans un flacon, on met 50 g. (1/4 mol.) de tétrahydroionol et 8 g. 25 (1/4 mol. + 10 o/o) de trioxyméthylène. On fait passer un courant de ClH sec dans ce mélange refroidi dans la glace, jusqu'à disparition complète du trioxyméthylène, ce qu'on reconnaît à ce qu'il ne reste plus aucune partie solide en suspension, il faut pour cela 7 heures environ.

Il s'est formé deux couches, la couche inférieure étant composée par de l'eau. On décante et on sèche la couche supérieure sur P_2O_5 . Le produit séché est rapidement transvasé dans un ballon et distillé sous vide. On obtient 30 g. de

(1) L. HENRY, *Bull. Acad. Belg.* 25 [3], 439.

chlorométhylène, laquelle, après rectification, possède les constantes :

$$E_{15} = 1500-1510; n_D^{25} = 1,4703; d_4^{25} = 0,9665; R_D. \text{ Trouvé : } 71,18.$$

Calculé pour $C^{14}H^{37}O < Cl$: 71,36.

Analyse. — La chlorométhylène se décompose facilement au contact d'une solution de soude aqueuse. On chauffe donc, au bain-marie, pendant 1 heure, la chlorométhylène avec un excès de $NaOH$ $N/10$ et on titre en retour.

Subst. 1 g. 035. Trouvé : $NaOH$ $N/10$: 41 cm^3 65 ; Cl , 14,08. Calculé pour $C^{14}H^{37}OCl$: 14, 22.

La chlorométhylène du tétrahydroionol est un liquide clair, incolore, qui fume à l'air, se décompose facilement en dégageant ClH . Il se colore spontanément au bout de quelques jours.

§ 2. — Préparation de l'oxyde de propyle et tétrahydroionyle.

On prépare d'abord l'iodure d'éthylmagnésium en partant de 1 g. de Mg qu'on met dans l'éther sec. On ajoute goutte à goutte 8 g. de IC^2H^5 ($1/24$ mol. + 10 o/o). Au bout de 3 heures, tout le Mg a disparu. A ce moment, on verse goutte à goutte, dans le magnésien, 10 g. de chlorométhylène en solution éthérée. Au fond du ballon, il se forme une masse noirâtre, et il y a un faible échauffement. On détruit le magnésien en le versant sur la glace. Pour dissoudre la magnésie formée, on ajoute un peu d'acide acétique à 30 o/o. Après extraction et rectification sur sodium, on obtient l'éther-oxyde propylique avec un faible rendement. Il possède les constantes :

$$E_{15} = 1330-1340; n_D^{17} = 1,4613; d_4^{17} = 0,8757; R_D. \text{ Trouvé : } 75,25.$$

Calculé pour $C^{14}H^{32}O <$. 75,53.

Analyse. — Trouvé o.o : C , 79,60 ; H , 13,35. Calculé pour $C^{14}H^{32}O$. C , 88,00 ; H , 13,33.

Art. 5. — OXYDE D'ISOBUTYLE ET TÉTRAHYDROIONYLE
($C^{17}H^{34}O$).

La même méthode a été employée pour la préparation de l'éther oxyde isobutylique, en partant de la chlorométhylène et du bromure d'isopropyle.

A partir de 1 g. de Mg et 6 g. de bromure d'isopropyle, on prépare le bromure d'isopropyl-magnésium, qu'on condense avec 8 g. de la chlorométhylène du tétrahydroionol.

Après traitement habituel, on obtient l'éther-oxyde isobutylique, lequel possède les constantes :

$E_{15} = 1420-1430$; $n_D^{21} = 1,4551$; $d_4^{21} = 0,8617$; R_D . Trouvé : 79,99. Calculé pour $C^{17}H^{34}O$: 80,14.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 80,01; H, 13,55. Calculé pour $C^{17}H^{34}O$: C, 80,32; H, 13,39.

CHAPITRE III

ESTERS D'ACIDES MINÉRAUX (DÉRIVÉS HALOGÉNÉS)

ART. 1. — TRIMÉTHYL-1.3.3. CHLOROBUTYL-2₃ CYCLOHEXANE
(CHLORURE DE TÉTRAHYDROIONYLE) $C^{13}H^{25}Cl$

Nous avons essayé deux méthodes d'halogénéation. La méthode de Darzens, qui utilise le chlorure de thionyle, nous a fourni, en grande partie, des carbures.

Un essai sur 10 g. de tétrahydroionol, nous a donné 80 o/o de carbure et 20 o/o seulement de dérivé chloré, ce qui nous a montré combien grande est la sensibilité du tétrahydroionol vis-à-vis des agents de déshydratation.

Nous avons donc eu recours à une autre méthode, celle qui consiste à traiter directement l'alcool par ClH concentré.

On mélange 100 g. de tétrahydroionol avec 100 g. de ClH concentré. En faisant passer un courant de gaz chlorhydrique, on sature le mélange refroidi dans la glace. On transvase alors dans un vase en verre épais, qu'on ferme hermétiquement et on chauffe à 100°, par immersion dans l'eau bouillante, pendant 6 heures. On laisse alors refroidir, sature de nouveau avec ClH gazeux, et chauffe encore une fois dans le bain-marie bouillant, pendant 6 heures. La couche huileuse est alors décantée, épuisée à l'éther, lavée à l'eau, puis au carbonate de sodium, séchée et distillée.

Un titrage, par acétylation pyridinée, du produit distillé, accuse une teneur de 10 o/o en alcool n'ayant pas réagi, ce

qui concorde avec le dosage du Cl, par la potasse benzylique (¹), qui correspond à 90 o/o de dérivé chloré.

Pour enlever les 10 o/o d'alcool restant, nous avons traité le mélange par le chlorure d'allophanyle, qui fixe le tétrahydroionol sous forme d'allophanate. Une recherche d'alcool, après cette opération, a donné un résultat négatif.

Le produit, ainsi débarrassé de toute trace d'alcool, présente, après une nouvelle rectification, les constantes :

$E_{17} = 128^0-128^05$; $n_D^{20} = 1,4722$; $d_4^{20} = 0,9349$; R_D . Trouvé : 64,89. Calculé pour $C^{13}H^{25}Cl$: 64,90.

Dosage du Cl (Potasse benzylique). — Trouvé o/o : Cl, 16,22. Calculé pour $C^{13}H^{25}Cl$: 16,38.

ART. 2. — TRIMÉTHYL-1.3.3. BROMOBUTYL-2₃ CYCLOHEXANE (BROMURE DE TÉTRAHYDROIONYLE) $C^{13}H^{25}Br$

Le bromure de tétrahydroionyle a été préparé par action de l'acide bromhydrique fumant ($d = 1,78$) sur l'alcool.

50 g. de tétrahydroionol, mélangés avec 70 g. de BrH fumant, sont chauffés, dans un vase à parois épaissées, au bain-marie bouillant, pendant 7 heures.

Après extraction, le produit de la réaction, titré à la potasse benzylique, accuse 44 o/o de Br. Pour enrichir ce mélange en dérivé bromé, nous avons renouvelé l'opération, en ajoutant au mélange une nouvelle quantité de BrH fumant : 50 g. et chauffant de nouveau dans le bain-marie bouillant, pendant 6 heures. Le produit brut est alors décanté, lavé à l'eau, au CO^3Na^2 et extrait à l'éther. Après distillation, un dosage du Br nous donne 65,4 o/o de dérivé bromé.

Pour enlever l'alcool qui n'a pas réagi, nous traitons le mélange par du chlorure d'allophanyle, en milieu benzénique.

(¹) S. SABÉTAY et J. BLÉGER, *Bull. Soc. Chim.*, 47 (1930), 114.

Après évaporation du benzène et essorage, la partie restée liquide est lavée à l'eau, à CO^3Na^2 , épuisée à l'éther et distillée. On obtient ainsi, après une nouvelle rectification, le bromure de tétrahydroionyle, qui présente les constantes :

$E_{46} = 138.05-139.0$; $n_D^{20} = 1,4876$; $d_4^{20} = 1,1058$; R_D . Trouvé : 67,94. Calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{25}\text{Br}$: 67,80.

Dosage du Br (Potasse benzylique). — Trouvé o/o : Br, 30,34. Calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{25}\text{Br}$: 30,63.

ART. 3. — TRIMÉTHYL-1.3.3. IODOBUTYL-2₃ CYCLOHEXANE
(IODURE DE TÉTRAHYDROIONYLE) $\text{C}^{13}\text{H}^{25}\text{I}$

Nous avons essayé de préparer l'iodure en partant du chlorure ou du bromure de tétrahydroionyle et en déplaçant l'halogène par l'iodure de sodium, en solution dans l'acétone. Malgré un chauffage prolongé, le rendement est très mauvais, de l'ordre de 5-10 o/o.

Nous avons alors eu recours à la méthode d'ioduration directe par l'iode en présence du phosphore rouge. Le résultat a été bien plus satisfaisant.

On chauffe au bain d'huile, à $130.0-140.0$, 20 g. de tétrahydroionol avec 2 g. de phosphore rouge, pendant une dizaine de minutes. On ajoute ensuite, par petites portions, 13 g. d'iode (1/10 mol.) bien pulvérisé, en agitant. On maintient le bain d'huile à 140.0 , pendant 20 minutes encore. Après refroidissement, on ajoute de l'eau, extrait à l'éther, neutralise avec CO^3Na^2 . On obtient ainsi 20 g. d'un produit qui distille entre $151.0-152.0$ sous 15 mm. Après rectification, cet iodure présente les constantes :

$E_{46} = 151.05-152.0$; $n_D^{19} = 1,5151$; $d_4^{19} = 1,2660$; R_D . Trouvé : 73,35. Calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{25}\text{I}$: 72,83.

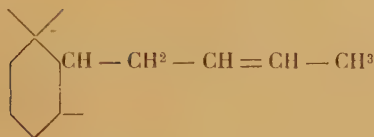
Le rendement en iodure est de 63 o/o de la théorie.

Dosage d'I (Potasse benzylique). — Trouvé o/o : I, 40,68. Calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{25}\text{I}$: 41,22.

CHAPITRE IV

CARBURES

ART. 1. — TRIMÉTHYL-1 3.3. BUTÉNYL-2₂ CYCLOHEXANE
(DIHYDROIONANE) C¹³H²⁴



Lors de l'essai de préparation du chlorure de tétrahydroionyle (v. p. 58) nous avons vu avec quelle facilité cet alcool se déshydrate. En conséquence, nous rapprocherons de l'étude des dérivés halogénés eux-mêmes, celle des carbures résultants.

Toutefois, nous avons essayé une autre méthode de déshydratation, celle qui consiste à distiller simplement le tétrahydroionol sur du bisulfate de sodium anhydre. Ainsi 20 g. de tétrahydroionol ont été distillés tout doucement en présence de 2 g. de bisulfate de sodium.

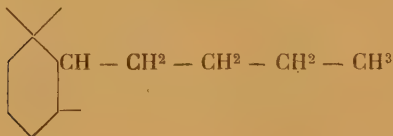
On a obtenu ainsi 19 g. d'un mélange de carbure, d'eau et d'alcool non déshydraté. Après séchage du produit, on distille deux fois sur sodium, pour fixer l'alcool restant. Une nouvelle rectification nous donne un carbure non saturé, le *dihydroionane*, qui présente les constantes :

$E_{16,5} = 98,5$; $n_D^{22} = 1,4651$; $d_4^{22} = 0,8371$; R_D . Trouvé : 59,46.
Calculé pour C¹³H²⁴ : 59,56.

Indice de liaison éthénique. — (Méthode au chlore ⁽¹⁾).
 Trouvé : 142. Calculé pour $C^{13}H^{24} \overline{I}$: 141.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 86,87 ; H, 13,11. Calculé pour $C^{13}H^{24}$: C, 86,67 ; H, 13,33.

ART. 2. — TRIMÉTHYL-1.3.3. BUTYL-2. CYCLOHEXANE
 (TÉTRAHYDROIONANE) ($C^{13}H^{26}$)



Lors de l'hydrogénation catalytique de l' α -ionone en présence de nickel Raney, à la température de 270° (voir p. 32), nous avons décrit un carbure saturé, le *tétrahydroionane*, obtenu par déshydratation, puis hydrogénation, du tétrahydroionol. Nous devons le rappeler ici, sans avoir à y insister davantage et simplement pour rattacher ce carbure au précédent.

(¹) L. PALFRAY et SABÉTAY, v. p. 33.

QUATRIÈME PARTIE

QUELQUES DÉRIVÉS DES IONOLS α ET β

L' α et β -ionol possédant deux doubles liaisons, la préparation de leurs dérivés a présenté certaines difficultés. Si les esters s'obtiennent assez facilement, en revanche les éthers-oxydes n'ont pu s'obtenir par les méthodes employées pour le tétrahydroionol (p. 53). Ces méthodes auraient eu l'avantage d'éviter les produits d'addition possibles, mais elles conduisent à des rendements qui, pour l' α -ionol, sont déjà faibles et qui, pour le β ionol, sont tellement médiocres, que ces méthodes sont pratiquement inutilisables.

Pour ce qui est des dérivés halogénés, il nous a été impossible de les obtenir à l'état pur, car si, dans le cas de l' α -ionol, le chlorure s'obtient avec un rendement de 75-80 o/o, toute méthode de purification de ce chlorure s'est montrée impuissante ; d'autre part, pour le β -ionol, nous n'avons obtenu que des carbures.

ART. I. — ESTERS D'ACIDES ORGANIQUES

§ 1. — Formiate d' α -ionyle ($C^{14}H^{22}O^3$).

Nous avons préparé cet ester à l'aide du mélange acéto-formique à froid.

On mélange 1 volume d'acide formique avec 2 volumes d'anhydride acétique à 100 o/o. On prélève 16 cm³ de ce mélange, on le refroidit aux environs de 5° et ajoute 8 g. d' α -ionol.

On abandonne pendant 3 jours à la température du labo-

ratoire. On verse alors dans 50 cm³ d'eau froide, agite, extrait à l'éther et distille. Après rectification, le produit possède les constantes :

$E_{15} = 127^{\circ}5-128^{\circ}$; $n_D^{20} = 1,4735$; $d_4^{20} = 0,9474$; R_D . Trouvé : 65,79. Calculé pour $C^{14}H^{22}O \cdot O < \sqrt{2}$: 65,37.

Indice de saponification. — Trouvé : 220. Calculé pour $C^{14}H^{22}O^2$: 222.

§ 2. — Acétate d' α -ionyle ($C^{15}H^{24}O^2$).

Comme méthode d'acétylation nous avons employé celle qui utilise l'anhydride acétique en présence de pyridine (1).

Dans un mélange de 7 g. d' α -ionol et 10 g. de pyridine sèche, on ajoute goutte à goutte, 10 g. d'anhydride acétique; après chauffage au bain-marie pendant 3 heures, on traite par l'eau, extrait à l'éther, lave avec ClH à 10 b/o pour enlever l'excès de pyridine, neutralise et distille.

On isole ainsi 8 g. d'un liquide, lequel, après rectification, possède les constantes :

$E_{15} = 134^{\circ}$; $n_D^{20.5} = 1,4713$; $d_4^{20.5} = 0,9367$; R_D . Trouvé : 70,46. Calculé pour $C^{15}H^{24}O \cdot O < \sqrt{2}$: 69,99.

Indice de saponification. — Trouvé : 234,7. Calculé pour $C^{15}H^{24}O^2$: 236.

Le rendement est de 95 o/o par rapport à la théorie.

§ 3. — Acétate de β -ionyle.

Le même mode opératoire a été utilisé pour l'isomère β . On obtient ainsi l'acétate de β -ionyle, qui possède les constantes :

$E_{14,5} = 136^{\circ}5$; $n_D^{19} = 1,4765$; $d_4^{19} = 0,9418$; R_D . Trouvé : 70,74.

Indice de saponification. — Trouvé : 235. Calculé pour $C^{15}H^{24}O^2$: 236.

(1) V. p. 49.

§ 4. — Propionate d' α -ionyle ($C^{16}H^{26}O^2$).

Dans une solution chloroformique de 7 g. d' α -ionol et 7 g. de pyridine, on ajoute goutte à goutte 7 g. de chlorure de propionyle. On chauffe ensuite au bain-marie pendant 5 heures. On traite par l'eau; extrait à l'éther, lave avec une solution de ClH à 10 o/o, neutralise et distille.

On obtient 8 g. d'un liquide qui, après rectification, possède les constantes.

$E_{15} = 144^{\circ} 145^{\circ}$; $n_D^{19} = 1,4705$; $d_4^{19} = 0,9315$; R_D . Trouvé : 74,95.
Calculé pour $C^{16}H^{26}O^2$: $\left[\frac{\gamma}{2} \right]$: 74,61.

Le rendement en ester est de 89 o/o par rapport à la théorie.

Indice de saponification. — Trouvé : 248,8. Calculé pour $C^{16}H^{26}O^2$: 250.

§ 5. — Propionate de β -ionyle ($C^{16}H^{26}O^2$).

Le propionate de l'isomère β a été obtenu de la même façon que celui de l' α . Il possède, après rectification, les constantes :

$E_{15} = 145^{\circ} 146^{\circ}$; $n_D^{16} = 1,4747$; $d_4^{16} = 0,9408$; R_D . Trouvé : 74,77.
Calculé pour $C^{16}H^{26}O^2$: $\left[\frac{\gamma}{2} \right]$: 74,61.

Indice de saponification. — Trouvé : 249,4. Calculé pour $C^{16}H^{26}O^2$: 250.

§ 6. — Isobutyrate de β -ionyle ($C^{17}H^{28}O^2$).

Nous avons préparé l'isobutyrate à partir du chlorure d'isobutyryle en présence de pyridine, suivant le même mode opératoire que pour les esters précédents.

Le liquide obtenu possède, après rectification, les constantes :

$$E_{15,5} = 1500; n_D^{16,5} = 1,4721; d_4^{16,5} = 0,9276; R_D. \text{ Trouvé : } 79,71.$$

Calculé pour $C^{17}H^{28}O \cdot O < \sqrt{2}$: 79,23.

Indice de saponification. — Trouvé : 263,1. Calculé pour $C^{17}H^{28}O^2$: 264.

§ 7. — Benzoate d' α -ionyle ($C^{20}H^{26}O^2$).

Un mélange de 7 g. d' α -ionol et 7 g. de pyridine est traité par 7 g. de chlorure de benzoyle, en milieu chloroformique. On chauffe au bain-marie pendant 15 heures. On traite ensuite par l'eau, extrait à l'éther et, après lavages successifs avec une solution de ClH à 10 o/o, puis CO^2Na^2 à 10 o/o, on distille. On obtient ainsi 9 g. d'un produit qui, après rectification, présente les constantes :

$$E_2 = 1680-1690; n_D^{20} = 1,5199; d_4^{20} = 0,9990; R_D. \text{ Trouvé : } 90,67.$$

Calculé pour $C^{20}H^{26}O \cdot O < \sqrt{5}$: 89,48.

Le rendement de la benzylation est de 89 o/o par rapport à la théorie.

Indice de saponification. — Trouvé : 296. Calculé pour $C^{20}H^{26}O^2$: 298.

§ 8. — Benzoate de β -ionyle ($C^{20}H^{26}O^2$).

La même technique a été suivie pour l'obtention du benzoate de β -ionyle, qui présente les constantes :

$$E_{15} = 2050-2060; n_D^{16,5} = 1,5225; d_4^{16,5} = 1,0050; R_D. \text{ Trouvé : } 90,51. \text{ Calculé pour } C^{20}H^{26}O \cdot O < \sqrt{5} : 89,48.$$

Indice de saponification. — Trouvé : 297,6. Calculé pour $C^{20}H^{26}O^2$: 298.

§ 9. — *p*-Nitrobenzoate d' α -ionyle ($C^{20}H^{25}O^4N$).

Le *p*.nitrobenzoate d' α -ionyle s'obtient assez facilement, mais il nécessite un chauffage prolongé. 21 g. d' α -ionol, mélangés avec 15 g. de pyridine, sont traités par 35 g. de chlorure de *p*.nitrobenzoyle, dissous dans une quantité convenable de chloroforme.

On chauffe au bain-marie à reflux, pendant 15 heures. Après extraction et lavage, on fait cristalliser le *p*.nitrobenzoate d' α -ionyle dans de l'alcool à 95°. Son point de fusion est à ce moment de 59°-60°. Les cristaux étant colorés, nous les avons recristallisés dans de l'acide acétique ; ils sont devenus ainsi tout à fait blancs.

Le point de fusion instantanée, sur bloc Maquenne, se fixe à 62°5.

Ces cristaux retiennent un peu de l'acide acétique utilisé comme solvant. Une nouvelle recristallisation dans de l'alcool à 95° fait monter le point de fusion à 88°, point qui reste fixe lors d'une dernière recristallisation.

A partir de ce dérivé cristallisé, nous avons contrôlé la pureté de l' α -ionol en le régénérant par saponification. L' α -ionol s'est retrouvé identique à lui-même, ce qui montre qu'il ne s'était produit aucune altération de la molécule, soit par addition, soit par transposition.

Indice de saponification. — Trouvé : 340,1. Calculé pour $C^{20}H^{25}O^4N$: 343.

§ 10. — *p*. Nitrobenzoate de β -ionyle ($C^{20}H^{25}O^4N$).

Le *p*.nitrobenzoate de β -ionyle, obtenu de la même façon que pour l'isomère α , *fond* à 85° (fusion instantanée sur bloc Maquenne).

Indice de saponification. — Trouvé : 340,3. Calculé pour $C^{20}H^{25}O^4N$: 343.

§ 11. — Allophanate d' α -ionyle ($C^{15}H^{24}O^3N^2$).

Nous avons essayé d'appliquer aux deux ionols la méthode décrite page 28 pour le tétrahydroionol.

On obtient bien ainsi l'allophanate d' α -ionyle, lequel par cristallisation dans l'alcool à 95°, *fond à 151°-152°* (fusion instantanée bloc Maquenne).

Mais il faut remarquer que le rendement est très faible, car on retrouve une grande partie de l' α -ionol complètement résiniifiée.

Dosage de N (méthode Kjeldahl). — Trouvé N o/o : 9,96. Calculé pour $C^{15}H^{24}O^3N^2$: 10,00.

Quant au β -ionol, son allophanate n'a pu être obtenu cristallisé. Malgré la diversité des solvants employés, on n'a recueilli qu'une huile visqueuse.

Ce résultat est en rapport avec la grande sensibilité que présentent les ionols (et spécialement l'isomère β , qui a deux doubles liaisons conjuguées) vis-à-vis des agents de déshydratation, même faibles, ainsi qu'on l'a déjà vu page 46).

Ils s'apparentent ainsi aux alcools tertiaires. Sans doute la méthode de Béhal permettrait-elle d'obtenir l'allophanate du β -ionol lui-même. Les difficultés inhérentes à son emploi ne nous ont pas permis jusqu'à présent de la mettre en œuvre.

Art. 2. — ESTERS D'HYDRACIDES (DÉRIVÉS HALOGÉNÉS)

Il nous a été impossible de préparer les dérivés halogénés des α et β ionols à l'état pur, car on obtient en même temps des carbures dont la séparation s'est révélée impossible.

Par exemple, nous avons essayé d'obtenir le chlorure d' α -ionyle à l'aide du chlorure de thionyle ; malheureusement, malgré de nombreuses rectifications, nous ne sommes arrivé qu'à un mélange ou la teneur en chlorure, évaluée par dosage du chlore, ne dépassait pas 85 o/o.

Ce mélange présentait les constantes :

$$E_{15} = 1190-11905; n_D^{23} = 1,4890; d_4^{23} = 0,9430.$$

Le bromure d' α -ionyle, obtenu à partir du tribromure de phosphore, en milieu chloroformique, ne se trouvait que dans une proportion de 45 o/o, le restant étant formé par des carbures. (Rendement évalué d'après le dosage de Br).

La sensibilité de l'ionol à l'égard des agents de déshydratation ne nous a pas permis de pousser plus loin ces investigations.

Art. 3. — ETHERS-OXYDES

Ici encore, à cause des deux doubles liaisons, nous avons rencontré beaucoup de difficultés dans l'obtention des éthers-oxydes des ionols α et β .

Deux méthodes ont été essayées : la première, déjà, décrite dans le cas du tétrahydroionol (voir p. 53), où l'on traite le dérivé sodé de l'alcool par un halogénure d'alcoyle, la deuxième, qui consiste à faire agir l'oxyde d'argent sur l'alcool, en présence d'un halogénure d'alcoyle.

Une première difficulté se rencontre dans la préparation du dérivé sodé.

En faisant agir le sodium sur l'alcool non saturé, on risque d'hydrogéner en partie les doubles liaisons.

Nous avons donc opté pour la méthode dite de déplacement, qui consiste à distiller un mélange, en proportions égales, d' α -ionol et d'isopropylate de sodium. L'alcool le plus lourd, l' α -ionol, déplace de sa combinaison sodique l'alcool isopropylique, qui distille. Il reste ainsi une masse solide formée par le dérivé sodé de l' α -ionol.

Mais une nouvelle difficulté se présente dans la condensation du dérivé sodé avec l'iodure d'alcoyle.

Dans le cas de l'iodure de méthyle, par exemple, nous avons dilué dans du toluène la masse solide d'ionol sodé;

nous avons ajouté la quantité calculée d'iodure de méthyle et chauffé le mélange à l'autoclave à 160°, pendant 10 heures.

Le produit de la réaction, extrait à l'éther, lavé et séché, distille à 230°-235° sous 3 mm., et présente les constantes :

$$n_D^{29} = 1,5160; d_4^{30} = 0,9524.$$

C'est un produit visqueux, de couleur jaunâtre, où l'on ne décèle aucune trace d'éther-oxyde méthylique. C'est, en fait, un produit de condensation.

En remplaçant l'iodure de méthyle par l'iodure d'éthyle, nous avons obtenu un produit visqueux analogue, sans aucune trace d'éther-oxyde éthylique.

La méthode à l'oxyde d'argent nous a mieux réussi.

§ 1. — Oxyde mixte de méthyle et α -ionyle ($C^{14}H^{20}O$).

Nous avons donc mélangé 20 g. d' α -ionol avec 28 g. d'iodure de méthyle et ajouté, par petites portions, 25 g. d'oxyde d'argent, fraîchement préparé par action de l'eau de baryte sur le nitrate d'argent et séchage de l'oxyde à l'étuve à 130°.

Dès qu'on introduit l'oxyde d'argent, il y a échauffement; on chauffe ensuite au bain-marie pendant 10 heures. On essore, lave à l'alcool méthylique et distille.

Après deux distillations sur Na, suivies d'une rectification, le produit présente les constantes :

$$E_{15,5} = 1150-11505; n_D^{25} = 1,4705; d_4^{25} = 0,8814; R_D. \text{ Trouvé : } 65,90. \text{ Calculé pour } C^{14}H^{24}O < \frac{1}{2} : 65,36.$$

Dosage de CH^3O (Zeisel). — Trouvé 0/0 : OCH^3 , 14,78. Calculé pour $C^{14}H^{24}O$: 14,90.

§ 2. — Oxyde mixte d'éthyle et α -ionyle ($C^{15}H^{26}O$).

Si on remplace l'iodure de méthyle par de l'iodure d'éthyle, on obtient l'éther-oxyde éthylique, qui présente les constantes :

$E_{14} = 120^0$; $n_D^{20} = 1,4689$; $d_4^{20} = 0,8756$; R_D . Trouvé : 70,59.

Calculé pour $C^{15}H^{26}O$ $\left| \begin{smallmatrix} - \\ 2 \end{smallmatrix} \right|$: 69,98.

Dosage de C^2H^5O (Zeisel). — Trouvé o/o : OC^2H^5 , 20,05. Calculé pour $C^{15}H^{26}O$: 20,27.

Le rendement de ces opérations est satisfaisant.

§ 3. — Ethers-oxydes du β -ionol.

L'extension au β -ionol de la méthode précédente n'a donné que de très faibles rendements. La purification de l'éther-oxyde formé s'est montrée impossible, à cause de la déshydratation de l'alcool non entré en réaction. On a obtenu un mélange de 72 o/o d'éther-oxyde méthylique, teneur estimée d'après le dosage de OCH^3 , le restant étant du β -ionol non éthérifié, mais peut-être déjà altéré par déshydratation.

Si on essaie d'enlever l'alcool restant, par traitement avec du sodium, on obtient des carbures dont le point d'ébullition est très voisin de celui de l'éther-oxyde. Malgré un nombre répété de distillations, nous ne sommes pas arrivé à isoler un éther-oxyde à l'état pur.

Art. 4. — CARBURES

Nous avons étudié parallèlement la déshydratation des deux ionols isomères α et β , en les soumettant à l'action du silica-gel, chauffé à 300^0 .

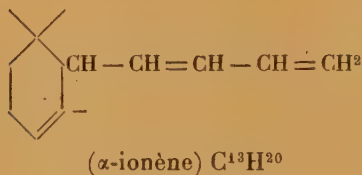
Pour cela, on envoie des vapeurs d'alcool dans un tube en

quartz rempli de silica-gel, chauffé préalablement à 300° à l'aide d'une résistance électrique qui entoure le tube.

A l'aide d'un rhéostat, on maintient cette température pendant toute la durée de l'opération. En faisant un très faible vide, on peut régler la vitesse de passage des vapeurs pour obtenir une condensation totale des carbures dans une fiole entourée de glace.

On décante l'eau formée, on sèche et distille deux fois sur sodium, pour retenir les traces d'alcool qui ont échappé à la déshydratation.

§ 1. — Triméthyl-2.4.4., butadiényl-3_{1.3} cyclohexène



On obtient ainsi, à partir de l'α-ionol, le triméthyl-2.4.4., butadiényl-3_{1.3} cyclohexène, qui possède les constantes :

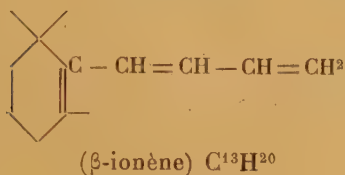
$$E_{16,5} = 96^{\circ} 97^{\circ}; n_D^{18} = 1,5000; d_4^{18} = 0,8675; R_D. \text{ Trouvé : } 59,67.$$

$$\text{Calculé pour } C^{13}H^{20} \overline{3} = 58,63.$$

L'exaltation observée ici est en rapport avec la présence de deux doubles liaisons conjuguées.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 88,49; H, 11,22. Calculé pour C¹³H²⁰ : C, 88,64; H, 11,36.

§ 2. — Triméthyl-1.3.3. butadiényl-2_{1.3}.
cyclohexène.



Par déshydratation du β -ionol, on a obtenu de même le carbure : triméthyl-1.3.3. butadiényl-2_{1.3} cyclohexène, qui présente les constantes :

$E_{15} = 1080-1100$; $n_D^{18} = 1,5320$; $d_4^{18} = 0,8784$; R_D . Trouvé : 62,09. Calculé pour $C^{13}H^{20}$: 58,63.

On remarque ici la forte exaltation en rapport avec la présence de trois doubles liaisons conjuguées.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 88,45 ; H, 11,30. Calculé pour $C^{13}H^{20}$: C, 88,64 ; H, 11,36.

Nous nous proposons de compléter l'étude de ces deux derniers carbures, par les réactions de dégradation progressive, que nous n'avons pas eu le temps d'effectuer jusqu'ici.

CONCLUSION

Par application aux ionones α et β des méthodes d'hydrogénation catalytique sous pression, à l'aide du nickel Raney, complétées par l'hydrogénation chimique au moyen de l'isopropylate d'aluminium, nous avons pu réaliser les divers degrés d'hydrogénation progressive de ces ionones. Par l'intermédiaire de dérivés solides correspondant aux alcools ou aux cétones obtenus, nous avons pu isoler ces corps dans un grand degré de pureté et fixer leurs constantes.

Préparant à nouveau quelques formes déjà décrites, obtenant pour la première fois les autres, nous avons pu ainsi élargir notablement la connaissance des ionones et de leurs dérivés.

I. — Dans une première partie, nous avons fixé les conditions d'hydrogénation catalytique des ionones et en particulier les conditions de température qui permettent d'hydrogéner sélectivement et par quantités importantes (100 à 1.000 g. à la fois) la double liaison extra-nucléaire, puis le groupe carbonyle, puis la double liaison intra-nucléaire de ces intéressantes cétones.

La sélectivité, pour grande qu'elle soit, n'étant évidemment pas absolue, nous avons dû mettre au point les méthodes d'analyse des produits bruts, puis les méthodes d'isolement et de purification des constituants obtenus : cétones et alcools, à savoir : *dihydroionones α et β , dihydroionols α et β , tétrahydroionol*.

Par oxydation chromique du tétrahydroionol, nous avons dégradé cet alcool en la cétone correspondante : la *tétrahydroionone*.

II. — Dans une deuxième partie, nous nous sommes proposé d'atteindre le groupe carbonyle seul, sans être obligé d'hydrogéner au préalable la double liaison extra-nucléaire. La réaction de Verley-Ponndorf nous en a fourni le moyen. Là encore, nous avons dû étudier en détail la technique de cette réaction, pour l'adapter aux ionones et nous avons réussi à préparer, avec d'excellents rendements les *ionols* α et β . Toutefois, cette méthode de réduction n'étant pas, elle non plus, quantitative, nous avons dû appliquer au produit brut les méthodes d'isolement et de purification utilisées dans la première partie.

III. — L'étude des alcools ne serait pas complète si on n'en formait pas les dérivés principaux. Le tétrahydroionol, plus facile à préparer en quantités importantes, et par ailleurs très stable, a été spécialement utilisé à ce point de vue. Nous avons fait et décrit un certain nombre d'esters organiques, d'esters d'hydracides (dérivés halogénés) et d'éthers-oxydes correspondant à cet alcool saturé.

De même l'étude des ionols α et β a été complétée par la préparation de dérivés analogues. Ici, toutefois, nous nous sommes heurté à une difficulté inhérente à leur qualité d'alcools secondaires et éthéniques, et spécialement dans le cas du β -ionol qui est α -butadiénique : leur fragilité vis-à-vis des agents de déshydratation que sont, en particulier, les chlorures d'acides et les hydracides. La formation de carbures accompagne ou domine la réaction principale.

Ce fut l'objet des troisième et quatrième parties.

IV. — Enfin, pour compléter cet ensemble de produits d'hydrogénation et tenir compte des carbures obtenus, soit à partir des ionols, soit à partir du tétrahydroionol, nous avons cru utile d'en compléter la série et de préparer directement et de décrire plusieurs de ceux qui n'avaient pas été obtenus par cette voie.

Le tétrahydroionane a été obtenu très facilement en portant le tétrahydroionol à 270° , en présence de nickel et en

atmosphère d'hydrogène sous pression. Il s'agit d'une déshydratation brusque suivie d'hydrogénation.

Les ionènes résultent de la déshydratation des deux ionols, du β surtout, sous l'influence de déshydratants même très faibles.

*
* *

Parmi les corps ci-dessous, ceux qui sont marqués d'un astérisque avaient déjà été signalés, mais incomplètement décrits, les autres sont nouveaux.

α -ionol.

Formiate, acétate, propionate, benzoate, *p*-nitrobenzoate, allophanate d' α -ionyle.

Oxyde de méthyle et α -ionyle.

Oxyde d'éthyle et α -ionyle.

β -ionol.

Acétate, propionate, isobutyrate, benzoate, *p*-nitrobenzoate de β -ionyle.

* Dihydro α -ionone.

* Dihydro β -ionone.

Dihydro α -ionol.

Dihydro β -ionol.

* Tétrahydroionone.

* Tétrahydroionol.

Formiate, * acétate, propionate, benzoate, dinitro.3.5 benzoate, phtalate acide et allophanate de tétrahydroionyle.

Chlorure, bromure, iodure de tétrahydroionyle.

Ethers-oxydes méthylique, éthylique, propylique, isopropylique et isobutylique du tétrahydroionol.

Carbures : α -ionène, β -ionène, dihydroionane, tétrahydroionane.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Odeur et Constitution.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 12 Septembre 1938.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Ch. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

G. ROUSSY.

